



# **EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA PROVENIENTE DA FIBRA DE PIAÇAVA**

**Yúri Torres Cardoso**

## **Projeto Final de Curso**

**Orientadores**

**Prof. Verônica Calado, D.Sc.**

**Prof. Felipe Souto da Silva, M.Sc.**

**Agosto de 2018**

# EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA PROVENIENTE DA FIBRA DE PIAÇAVA

*Yúri Torres Cardoso*

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Daniel Weingart Barreto, D.Sc.

---

Andréa Pereira Parente, M.Sc.

---

Douglas de França Passos, M. Sc.

Orientado por:

---

Verônica Calado, D.Sc.

---

Felipe Souto da Silva, M. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2018

Cardoso, Yúri Torres

Extração e Caracterização da Lignina Proveniente da Fibra de Piaçava

/ Yúri Torres Cardoso - Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

xiii, 115 p.; il

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Verônica Calado e Felipe Souto da Silva

1. Lignina. 2. Fibra de Piaçava. 3. Extração. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5.

Verônica Calado e Felipe Souto da Silva. I. Extração e Caracterização da Lignina  
Proveniente da Fibra de Piaçava.

Aos meus pais Alda e Dejair.

“To indo.  
Fiz coisas certas que deram errado  
Fiz coisas erradas que deram certo  
Fiz bem feito, ficou incompleto  
Fiz mal feito, ficou perfeito  
Fiz o que deu, faltou  
Fiz o que não deu, sobrou  
Fiz de conta que não gostei, foi bom  
Fiz de conta que gostei, foi ruim.  
Fiz e farei enquanto viver.  
Resultado? ... Só depois vou saber”.

J. Ruy

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus pela minha vida.

Aos meus pais o mais profundo obrigado. Esse processo só foi possível pelo suporte que me deram. Essa vitória é nossa. Só posso agradecer pela honra de ser filho de vocês. Sempre sonharam com um futuro para mim muito além do que vocês conquistaram. Acreditaram fortemente na minha capacidade e perseveraram por mais que eu demonstrasse fraqueza. Se hoje conquisto esse título é porque vocês estiveram ao meu lado, me dando todo o suporte que estava ao alcance de vocês.

Professora Verônica, gostaria de agradecer pela oportunidade de fazer parte da sua equipe e me prover toda a infraestrutura necessária para concluir esse trabalho.

À equipe LABTER pela amizade e excelente ambiente de trabalho.

Aos alunos do LADEBIO, em especial Douglas e Rodrigo, por todo suporte em alguns procedimentos.

Aos amigos Afonso, Lais, Ronei, Dudu, Saraiva, Jorginho, Bruno, Bianca, Mayra, Taty e todos os outros que fizeram parte dessa trajetória e deixaram ela mais que especial.

Ao meu irmão, Renan, obrigado por ser uma pessoa incrível e representar tantas coisas boas para mim.

À minha tia, madrinha e muitas vezes mãe. Obrigado por tudo que fez e faz por mim.

À minha tia Lice, meus primos Clara, Nayara e Yago, e meus amigos que torcem por mim.

Felipe, faltam palavras para agradecer você. Existem três sentimentos que me remetem a você: gratidão, respeito e admiração. Gratidão por você ter me estendido à mão quando eu nem mesmo esperava. Respeito pela sua pessoa, por seu trabalho e pela sua amizade. Admiração por sua empatia com seus alunos, sua dedicação, sua vontade de ensinar, seu senso justo, e principalmente pela sua preocupação em se fazer ser entendido. Não tenho dúvidas que sua carreira como professor será brilhante. Fui seu aluno e sei que você tem potencial de sobra para isso.

Resumo do projeto final de curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

## **EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA PROVENIENTE DA FIBRA DE PIAÇAVA**

**Yúri Torres Cardoso**

Agosto, 2018

**Orientadores: Verônica Calado e Felipe Souto**

Existe por trás do petróleo um cenário incerto sobre até quando as suas reservas mundiais vão suportar a crescente demanda da indústria química por insumos e energia. Nesse contexto, destaca-se a potencialidade de se utilizar biomassa como fonte de matéria prima para a indústria química, com o objetivo de substituir gradualmente a utilização do petróleo. A biomassa de origem lignocelulósica é constituída em sua maioria pelos polissacarídeos hemicelulose e celulose, intercalados por lignina. Existe um crescente interesse em transformar a lignina em material polimérico devido ao seu baixo custo, grande disponibilidade e por ser um material sustentável. Produtos derivados de carbono, em especial a fibra de carbono, são exemplos de aplicações de maior valor agregado para o aproveitamento da lignina. Motivado por esse mercado crescente, o presente trabalho teve por objetivo extrair (por três diferentes métodos), analisar e caracterizar a lignina proveniente da fibra de piaçava. A fibra *in natura* apresentou um elevado teor de lignina (50,55 %). Foram utilizados três tipos de processos extrativos com diferentes solventes (soda, organossolve e supercrítico). Só foi possível obter lignina através do processo soda. A lignina apresentou quatro estágios de decomposição térmica. Na técnica de espectroscopia de infravermelho podem ser observadas três bandas características do esqueleto aromático e os demais sinais das atribuições da lignina. A ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  revelou a presença dos sinais descritos na literatura para a lignina, onde só não foi possível observar sinais referentes à presença de grupamentos benzílicos. Através da técnica de relaxometria foi possível observar um tempo de relaxação de 9,38 ms para a lignina, menor que o esperado. A espectroscopia de ultravioleta confirmou a presença de grupos fenólicos e fenólicos não condensados na estrutura da lignina. A análise elementar revelou que a lignina é composta por 60,5 % de carbono e que a mesma possui 6,25 % de aminoácidos ligados a sua estrutura. A cromatografia por permeação em gel mostrou que a massa molar da lignina é de  $223,2 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e que sua polidispersividade é de 1,73. A técnica de cromatografia líquida de alta performance revelou a presença de 0,43 % de carboidratos ligados a estrutura da lignina. A lignina apresentou baixa solubilidade em diferentes tipos de solventes orgânicos. A maior solubilidade obtida para a lignina foi nos solventes DMF e DMSO, contudo foi uma solubilidade parcial.

# ÍNDICE

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO .....	1
1.1. OBJETIVOS .....	4
1.1.1. Objetivos Específicos .....	4
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1. A PIAÇAVA .....	5
2.2. A LIGNINA .....	9
2.2.1. Introdução .....	9
2.2.2. Estrutura .....	11
2.2.3. Nomenclatura .....	14
2.2.4. Classificação .....	15
2.2.5. Métodos de Extração .....	16
2.2.6. Aplicações da Lignina .....	20
2.3. PROCESSOS EXTRATIVOS .....	24
2.3.1. Processo Kraft .....	24
2.3.2. Processo Soda .....	25
2.3.3. Processo Sulfito, Bissulfito ou Lignosulfonado .....	26
2.3.4. Processo Organossolve .....	27
2.3.5. Processo Supercrítico .....	29
Capítulo 3 – METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÕES .....	31
3.1. PIAÇAVA .....	31
3.1.1. Teor de Umidade .....	31
3.1.2. Teor de Extrativos .....	32
3.1.3. Teor de Cinzas .....	33
3.1.4. Teor de Lignina Klason .....	34
3.1.5. Teor de Carboidratos .....	38



3.1.6. Teor de Aminoácidos .....	39
3.1.7. Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX) .....	40
3.1.8. Análise Termogravimétrica (TGA) .....	41
3.1.9. Quantificação de Açúcares Redutores – DNS.....	42
3.2. EXTRAÇÃO DA LIGNINA .....	44
3.2.1. Processo Soda.....	44
3.2.2. Processo Organossolve.....	46
3.2.2.1. Etanol .....	46
3.2.2.2. Isopropanol.....	46
3.2.2.3. Acetona.....	47
3.2.3. Processo de Extração Supercrítico .....	48
3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	49
3.4. CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA.....	49
3.4.1. Análise Termogravimétrica em Nitrogênio (TGA).....	49
3.4.2. Análise Espectrométrica na Região do Infravermelho (IV).....	49
3.4.3. Análise Espectrométrica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	50
3.4.3.1. RMN de Alto Campo .....	50
3.4.3.2. RMN de Baixo Campo – Relaxometria .....	51
3.4.4. Análise Espectrométrica na Região do Ultravioleta (UV).....	53
3.4.5. Análise Elementar (CHNS).....	53
3.4.6. Análise Cromatográfica de Permeação em Gel (GPC) .....	54
3.4.7. Análise Cromatográfica Líquida de Alta Performance (HPLC) .....	55
Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	56
4.1.- PIAÇAVA .....	56
4.1.1. Análise Elementar (CHNS).....	59
4.1.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	60

4.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA) .....	63
4.2.- PROCESSOS EXTRATIVOS.....	66
4.2.1. Processo Soda.....	66
4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	68
4.4.- CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA .....	69
4.4.1. Análise Termogravimétrica (TGA).....	69
4.4.2. Análise Espectrométrica na Região do Infravermelho (IV).....	71
4.4.3. Análise espectrométrica de ressonância magnética nuclear (RMN).....	74
4.4.3.1. RMN de <sup>1</sup> H.....	74
4.4.3.2. Relaxometria .....	76
4.4.4. Análise Espectrométrica na Região do Ultravioleta (UV).....	78
4.4.5. Análise Elementar (CHNS).....	80
4.4.6. Análise Cromatográfica de Permeação em Gel (GPC).....	81
4.4.7. Análise Cromatográfica Líquida de Alta Performance (HPLC) .....	83
Capítulo 5 – CONCLUSÃO .....	84
Capítulo 6 – BIBLIOGRAFIA .....	87
APÊNDICE 1 – MEV DAS FIBRAS .....	96
APÊNDICE 2 - TESTE DE SOLUBILIDADE .....	101

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Palmeira <i>Attalea Funifera Martius</i> .....	5
Figura 2. Fibra de Piaçava .....	6
Figura 3. Bagaço da fibra de piaçava .....	7
Figura 4. Estrutura da fibra lignocelulósica.....	10
Figura 5. Principais tipos de ligações das unidades fenilpropanóide: aril-éter ( $\beta$ -O-4' e $\alpha$ -O-4'), diaril éter (5'-O-4'), fenilcumárica ( $\beta$ -5'), bifenil (5-5'), 1,2-diarilpropano ( $\beta$ -1') e resinol ( $\beta$ - $\beta$ ') .....	12
Figura 6. Álcoois precursores das unidades monoméricas da lignina: álcool p-cumarílico (I), Álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III).....	13
Figura 7. Possível estrutura da lignina e suas unidades monoméricas .....	13
Figura 8. Tradicionais grupos funcionais da lignina .....	14
Figura 9. Unidades arilpropanóides presentes na lignina .....	15
Figura 10. Diagrama de blocos do processo de uma biorrefinaria com aproveitamento da lignina para gerar novos produtos.....	19
Figura 11. Componentes extraídos da lignina .....	20
Figura 12. Documentos gerados de lignina por ano .....	22
Figura 13. Documentos registrados por área sobre a lignina .....	23
Figura 14. Modelo representativo da estrutura da lignina do processo sulfito com a incorporação dos grupos sulfonados.....	27
Figura 15. Reator Parr (0,35 L) .....	44
Figura 16. Reator Parr (0,5 L) Pressurizado .....	48
Figura 17. Análise térmica da fibra de piaçava .....	63
Figura 18. Deconvolução da curva da DTG .....	64
Figura 19. Lignina organossolve de etanol.....	66
Figura 20. Lixiviado alcalino de lignina.....	67
Figura 21. Lignina do processo soda .....	67

Figura 22. Análise térmica da lignina.....	69
Figura 23. Deconvolução da curva da DTG da lignina .....	70
Figura 24. Espectrograma de IV da lignina .....	71
Figura 25. Exemplo de um espectrograma típico de lignina .....	72
Figura 26. Espectrograma da lignina de piaçava relatado na literatura.....	72
Figura 27. Espectrograma de RMN de <sup>1</sup> H da Lignina.....	74
Figura 28. Curva de Distribuição de Domínios de T <sub>1</sub> H .....	78
Figura 29. Espectro de UV-Vis da Lignina .....	79
Figura 30. Reação de Acetilação (esterificação) da Lignina .....	81
Figura 31. Cromatograma da Lignina .....	82
Figura 32. MEV da fibra de piaçava .....	96
Figura 33. MEV da fibra pós processo soda.....	97
Figura 34. MEV da fibra pós processo organossolve com etanol .....	98
Figura 35. MEV da fibra pós processo organossolve com isopropanol .....	99
Figura 36. MEV da fibra pós processo organossolve com acetona.....	100
Figura 37. Solubilidade da lignina.....	101
Figura 38. Lignina parcialmente solubilizada .....	102

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Análise química da fibra de piaçava.....	8
Tabela 2. Composição aproximada das unidades das ligninas .....	16
Tabela 3. Principais métodos de extração da lignina.....	17
Tabela 4. Constantes de absorvidade para medir a lignina solúvel em ácido, para diferentes tipos de biomassa.....	38
Tabela 5. Atribuição dos sinais de hidrogênio em oito regiões do espectro de RMN <sup>1</sup> H de ligninas.....	51
Tabela 6. Informações Obtidas Pela Técnica de Relaxometria.....	52
Tabela 7. Composição química da fibra de piaçava (valores encontrados na literatura)	56
Tabela 8. Composição química da fibra de piaçava .....	57
Tabela 9. Composição química elementar da fibra de piaçava .....	59
Tabela 10. Composição química elementar da fibra de piaçava reportada na literatura	60
Tabela 11. Composição das cinzas da fibra de piaçava.....	62
Tabela 12. Atribuições do IV da Lignina .....	73
Tabela 13. Atribuições dos sinais de hidrogênio do espectro de RMN <sup>1</sup> H da lignina....	75
Tabela 14. Tempo de Relaxação (T <sub>1</sub> H) .....	76
Tabela 15. Análise Elementar da Lignina .....	80

## Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

Não se sabe ao certo até quando as reservas mundiais de petróleo vão suportar a demanda crescente da indústria química por insumos e energia. Nesse âmbito, muitos estudos buscam minimizar essa dependência. Para o setor petroquímico, a substituição deve ocorrer gradualmente, pois mesmo existindo outras reservas de combustíveis fósseis como o carvão mineral e o gás natural, ambos são de difícil transformação em matéria prima para a indústria química. Além disso, enfrentam um dos maiores dilemas sobre a utilização do petróleo: o impacto ambiental gerado em seus processos de queima e transformação (SCHUCHARDT, RIBEIRO e GONÇALVES, 2001).

Schuchadt *et al.* (2001) apresentam em seu estudo, a potencialidade de se utilizar biomassa como fonte de matéria prima para a indústria química, com o objetivo de substituir gradualmente a utilização do petróleo.

A biomassa de origem vegetal ou lignocelulósica é também uma excelente fonte de energia renovável, sendo uma possível alternativa para substituir àquelas de origem fósseis. Além de representar um menor impacto ambiental, podem ser rejeitos de outros processos, não afetam a produção de alimentos e nem são responsáveis por devastações ou qualquer outra forma de agressão ao meio ambiente. Sua utilização como fonte primária de energia representa em torno de 14 % do consumo mundial e pode chegar a 60 % em países em desenvolvimento (QUINELATO, 2016).

Os materiais lignocelulósicos são constituídos por estruturas rígidas e fibrosas, compostas em sua maioria pelos polissacarídeos hemicelulose e celulose, intercalados por lignina, uma macromolécula formada por estruturas aromáticas. A lignina e os polissacarídeos se unem por ligações covalentes e pontes de hidrogênio.

Existe a possibilidade de se utilizar matrizes lignocelulósicas como fonte de energia. Contudo, através de pesquisas estão sendo desenvolvidos diferentes tipos de materiais e compostos com valor comercial muito superior ao obtido com a queima dessas biomassas. Um exemplo do potencial de utilização desses materiais é a comparação entre o preço equivalente da lignina utilizada como fonte de energia em

caldeiras, em torno US\$ 0,18/kg, e sua utilização como precursora de novos produtos através de conversões químicas, que pode chegar a US\$ 1,08/kg (VISHTAL e KRASLAWSKI, 2011).

Nesse contexto, a biorrefinaria e a química verde estão inseridas em um conceito de valorização das matérias primas provenientes de biomassas, em especial as de origem lignocelulósicas, com o objetivo de agregar valor econômico a esses materiais. Em relação à cadeia produtiva do petróleo a biorrefinaria e a química verde têm como diferencial a sustentabilidade por trás de suas tecnologias, seja pelo uso de matéria prima renovável, processos, produtos e resíduos com menor impacto ambiental (EMBRAPA, 2011).

Existe por parte de muitos pesquisadores o interesse em transformar a lignina em novos produtos devido ao seu baixo custo, grande disponibilidade e por ser um material sustentável. Produtos derivados de carbono, em especial a fibra de carbono, são exemplos de aplicações de maior valor agregado para o aproveitamento da lignina. (LEITE, 2016). Chen (2014) fez em seu estudo uma comparação econômica entre o valor comercial da lignina utilizada como fonte energética depois da sua recuperação, US\$ 400 por tonelada, e a sua aplicação como fibra de carbono, de US\$ 21.700 a US\$ 800.000 por tonelada. O autor aponta um aproveitamento lucrativo, quanto ao uso da lignina como precursor da fibra de carbono, que pode chegar a 2000 vezes superior ao convencional uso da lignina como fonte energética.

Segundo a Grand View Research - firma de pesquisa de mercado e de consultoria -, o potencial de mercado no mundo para o uso da lignina é estimado em 913,1 milhões de dólares para 2025 (RESEARCH, 2017).

Motivado por esse mercado crescente, o presente trabalho teve por objetivo extrair (por três diferentes métodos extrativos), analisar e caracterizar a lignina proveniente da fibra de piaçava. Apesar de existir uma oferta muito grande de lignina obtida como rejeito dos processos de polpação da indústria de papel e celulose, este trabalho objetivou a exploração e caracterização da lignina da fibra de piaçava por ser algo pouco relatado na literatura. Como a estrutura e propriedades da lignina sofrem influência direta do tipo de vegetal e do processo de extração houve um interesse em explorar essa biomassa brasileira, de elevada disponibilidade, com um baixo valor de

aquisição e com um dos maiores percentuais de lignina reportados na literatura (aproximadamente 45 %) (SOUTO, 2014; SCHUCHARDT, *et al.*, 1995).



## **1.1. OBJETIVOS**

O presente trabalho tem por objetivo extrair e caracterizar a lignina oriunda da fibra de piaçava por 3 diferentes processos extrativos: Organossolve, Soda e Supercrítico.

### **1.1.1. Objetivos Específicos**

- a) Avaliar a extração da lignina da piaçava pelo processo soda;
- b) Avaliar a extração da lignina da piaçava pelo processo organossolve;
- c) Avaliar a extração da lignina da piaçava pelo processo supercrítico;
- d) Avaliar o rendimento extrativo em cada método;
- e) Caracterizar as propriedades físico-químicas das ligninas obtidas no item (a), (b) e (c).

## Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A PIAÇAVA

A palmeira *Attalea funifera* Martius (Figura 1) é uma espécie brasileira, popularmente conhecida por piaçava ou piaçaba, e tem origem no sul do Estado da Bahia. Seu nome popular (piaçava) é de origem tupi e tem como significado planta fibrosa que faz utensílios caseiros (CASALI, 20-?). Existe ainda outro tipo de piaçava, a *Leopoldina piassaba* Walace, conhecida como piaçava do Pará, com origem no alto do rio Negro, Amazonas, e no norte do Pará. Ambas se desenvolvem bem em climas quentes (24 °C) e úmidos (umidade relativa do ar acima de 80 %), sendo responsáveis pelo fornecimento de piaçava para o comércio (AQUINO, 2003).

**Figura 1. Palmeira *Attalea Funifera* Martius**



**Fonte: GUIMARÃES e SILVA (2012).**

A palmeira é responsável por produzir uma fibra longa, resistente, rígida, lisa, de textura impermeável, de alta flexibilidade e sua coloração varia de marrom claro a um marrom vermelho escuro (Figura 2). Uma planta adulta pode produzir, por até 20 anos,

entre 8-10 kg de fibra por ano, com um comprimento aproximado de 4 m e um diâmetro médio de 1,1 mm. Além disso, se adapta bem a solos de baixa fertilidade, não necessitando de grandes recursos para o plantio, manutenção e exploração (CASALI, 20- ?; GUIMARÃES e SILVA, 2012; D'ALMEIDA, AQUINO e MONTEIRO, 2006). Além disso, sua elasticidade é mantida mesmo quando absorve água (AQUINO, 2003).

**Figura 2. Fibra de Piaçava**



**Fonte: GUIMARÃES e SILVA (2012).**

Devido ao baixo investimento inicial para o plantio, manutenção e exploração, a piaçaveira se torna uma opção agrícola atrativa quando comparada a outras agriculturas, por apresentar riscos reduzidos e elevado retorno financeiro ao investidor. Através de um plantio bem planejado e adequado é possível explorar economicamente a palmeira a partir do seu sétimo ano. A colheita das fibras é feita manualmente dos talos das folhas, preferencialmente uma vez ao ano, entre os meses de março a setembro, com o intuito de se obter fibras mais longas e flexíveis, com um maior valor de venda, e para preservar a longevidade do vegetal. As fibras retiradas da planta são limpas, escovadas, separadas de acordo com o comprimento e armazenadas sob a forma de fardos (CASALI, 20-?; GUIMARÃES e SILVA, 2012; SATYANARAYANA, GUIMARÃES e WYPYCH, 2007)

A principal exploração econômica da palmeira se encontra na extração das suas fibras. Podem-se destacar dentre as diferentes utilizações industriais da fibra, a aplicação na fabricação de vassouras, preenchimento de assentos de automóveis, fabricação de escovões para carros, cabos navais, cordas, artesanatos, isolamento térmico e exportação para utilização em equipamentos de varrer neve. O rejeito obtido

do tratamento de limpeza inicial da fibra (Figura 3) é conhecido como bagaço, fita ou borra, e serve para utilização como cobertura de casas, telhados, quiosques comerciais e como isolante térmico (CASALI, 20-?; GUIMARÃES e SILVA, 2012). Segundo Miranda *et al.* (2015) esse material é classificado com a denominação de “refugo” no Decreto Federal 42.430, de 14-10-1957, por não apresentar as mesmas características da fibra.

**Figura 3. Bagaço da fibra de piaçava**



**Fonte: GUIMARÃES e SILVA (2012).**

A piaçaveira possui também um palmito e um fruto comestíveis. Avelar (2008) relata que o fruto da palmeira pode ser utilizado como semente para a produção de novas mudas e/ou como fonte de energia através da queima direta ou como carvão. A autora revela que o fruto também pode ser utilizado como artesanato na produção de botões e punhos de bengala, por exemplo.

Ao se estudar as propriedades físicas e químicas da fibra de piaçava pode-se notar um elevado teor de lignina Klason<sup>1</sup> (Tabela 1), aproximadamente 45 % (SCHUCHARDT, *et al.*, 1995).

---

<sup>1</sup> Lignina de Klason - O termo será explicado na página 11.

**Tabela 1. Análise química da fibra de piaçava**

Umidade * (%)	14,00
Cinzas * (%)	0,80
Extrativos * (%)	0,70
Lignina de Klason * (%)	45,00
Holocelulose * (%)	54,00
Celulose * (%)	28,60
C (%)	54,50
H (%)	5,84
N (%)	0,52

(\*) Livre de umidade.

**Fonte: SCHUCHARDT (1995).**

Além disso, a fibra possui boas propriedades mecânicas e térmicas, o que torna atrativa a sua utilização como reforço em materiais compósitos (MIRANDA *et al.*, 2015; GONÇALVES, *et al.*, 2000)

Como todo material de origem vegetal, as propriedades mecânicas e a composição das fibras apresentam significativa variação conforme a origem do vegetal. Sendo assim, para a utilização da fibra *in natura*, é recomendado por alguns autores a modificação das fibras para a utilização em determinados fins específicos, como por exemplo, na utilização em materiais compósitos, onde o pré tratamento da fibra tem por objetivo homogeneizar suas propriedades, diminuindo assim uma possível absorção de umidade pela fibra e melhorando a interface de adesão da fibra com a matriz polimérica (MIRANDA, *et al.*, 2015).

## 2.2. A LIGNINA

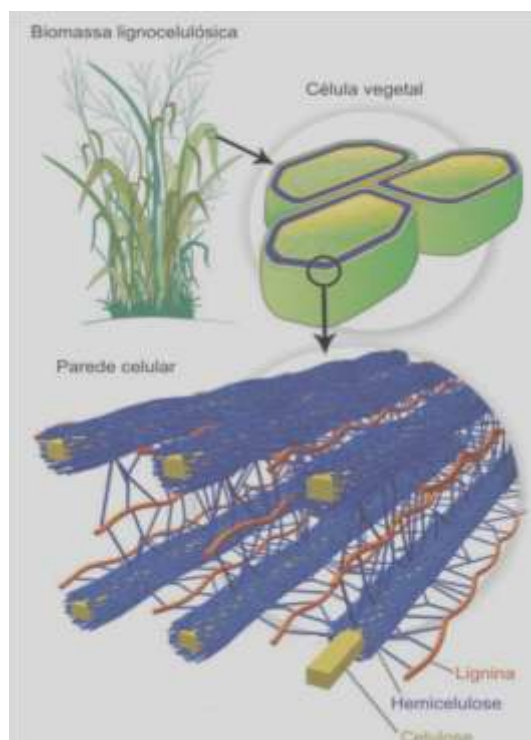
### 2.2.1. Introdução

A lignina foi descoberta em 1838 por Anselme Payen, quando o pesquisador em seu trabalho reagiu madeira com ácido nítrico e soda cáustica e obteve "celulose" e um "material incrustante". Porém, só em 1857, Schulze nomeou o material incrustante obtido por Anselme Payen como lignina (SOUZA, 2006; LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

Com um nome originário do latim *lignum*, cujo significado é madeira, a lignina ocupa o segundo lugar como o material orgânico mais abundante na natureza, perdendo apenas para a celulose (PILO-VELOSO, 1993). No entanto, dentre as substâncias aromáticas, a lignina é considerada a substância mais abundante em toda biosfera (LI, YUAN e YANG, 2009a.). Sua massa é tão considerável que a lignina sozinha é responsável por um valor correspondente a  $3 \cdot 10^{11}$  toneladas na biosfera (SAHOO, SEYDIBEYO, *et al.*, 2011). Além disso, possui um crescimento anual de aproximadamente  $2 \cdot 10^{10}$  toneladas, sendo responsável por 30 % dos átomos de carbonos existentes na natureza. (ROSAS, *et al.*, 2014).

A lignina, assim como a hemicelulose e celulose, é encontrada na parede celular dos vegetais vascularizados, Figura 4, sendo responsável por auxiliar o transporte de nutrientes, metabólicos e água pela parede celular. Além disso, tem importante papel na estrutura dos vegetais: encarregada de atribuir propriedades mecânicas, resistência e rigidez; confere suporte estrutural e impermeabilidade; protege os tecidos do ataque de microrganismos e do estresse oxidativo (SOUTO, 2014; PÉREZ, 2002).

**Figura 4. Estrutura da fibra lignocelulósica**



**Fonte: SANTOS, *et al.* (2012)**

Inicialmente acreditava-se que a estrutura da lignina era complexa, sem forma definida, tridimensional, composta por uma mistura de duas ou mais unidades monoméricas diferentes, com ligações cruzadas e cadeia ramificada. Contudo, novas pesquisas revelaram que a lignina encontrada em sua forma natural, também conhecida como protolignina, é uma macromolécula com caráter anfifílico, composta por unidades de fenilpropano com grupamentos hidroxila e metoxila arranjados irregularmente. Além disso, é em sua maioria linear e composta por repetições de unidades monoméricas feitas por ligações intermoleculares do tipo  $\beta$ -O-4' (SILVA, *et al.*, 2009; BROSSE, MOHAMAD IBRAHIM e RAHIM, 2011; MOUSAVIOUN e DOHERTY, 2010).

A lignina pode ser obtida industrialmente como subproduto dos processos de polpação celulósica e do bioetanol (SAHOO, SEYDIBEYO, *et al.*, 2011). Devido a um elevado potencial calorífico, correspondente a 40 % da energia presente nos materiais lignocelulósicos, a lignina apresenta significativo potencial de utilização como fonte de energia através da queima em caldeiras (LANGE, DECINA e CRESTINI, 2013; TOMANI, 2010).

Hatfield e Fukushima (2005) afirmaram em seu trabalho que, embora muitos estudos tenham sido realizados ao longo de mais de 50 anos, ainda não existe um método padrão para determinar e quantificar a lignina presente nas plantas. Diferentes procedimentos são aprovados para realizar esta determinação, contudo, não há nenhum método definitivo e que não gere ambiguidades nas análises. Na literatura podem ser encontrados diferentes métodos: não invasivos; indiretos; que utilizam o princípio da solubilidade; e o método direto, também conhecido como método de Klason.

Como a estrutura e propriedades da lignina sofrem influência direta do tipo de vegetal, diferenciando-se entre espécies distintas, entre diferentes partes de um mesmo vegetal, do local de cultivo, da idade do espécime e do processo de extração utilizado, diferentes modelos estruturais podem ser encontrados na literatura para descrever a lignina (SOUTO, 2014). Além disso, os processos de extração fragmentam a molécula de lignina em moléculas menores, com propriedades físico-químicas completamente diferentes da molécula original (MOUSAVIOUN e DOHERTY, 2010; SINGH, *et al.*, 2005).

### **2.2.2. Estrutura**

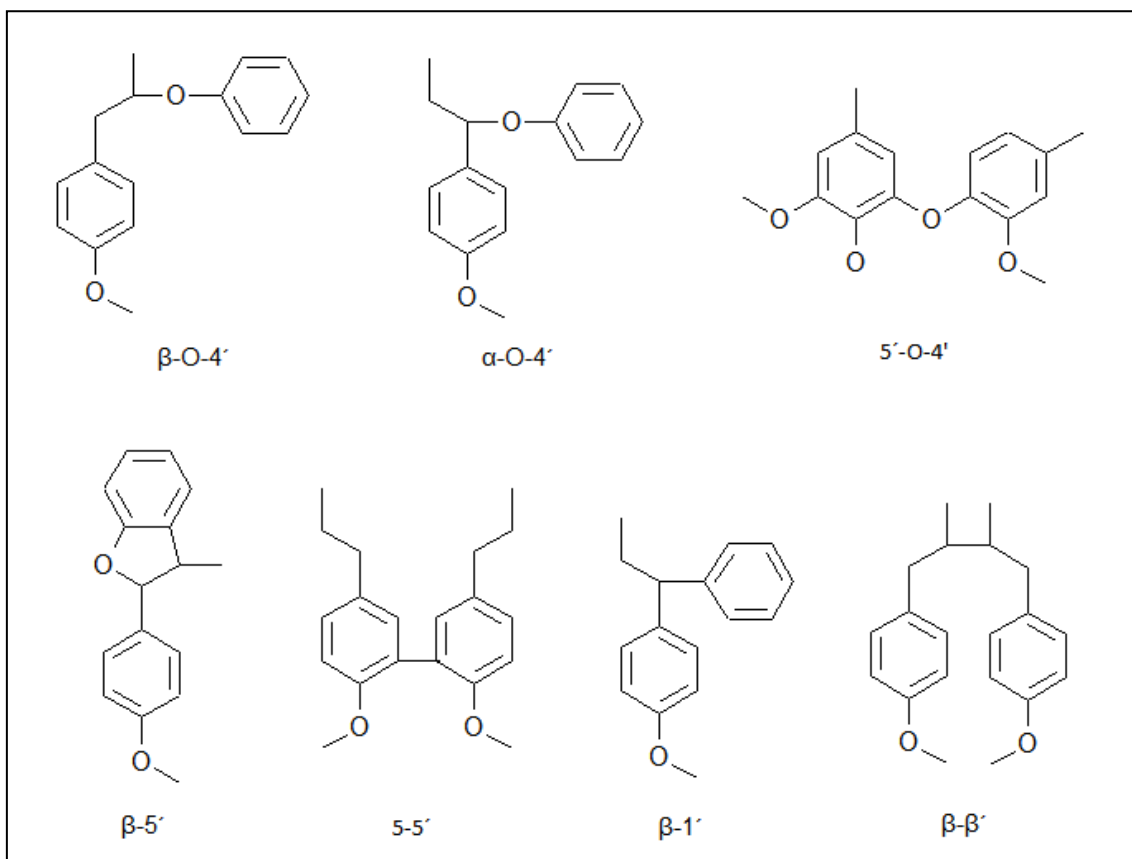
McCarthy e Islam (1999) reportam em seu trabalho o avanço obtido por diferentes pesquisadores nos estudos sobre a lignina e sua estrutura orgânica ao longo dos anos. Dentre eles, Bente foi o responsável por identificar a natureza aromática da molécula; Klason contribuiu com uma melhor compreensão sobre a sua química e formas de caracterização; e Freudenberg analisou diversos métodos de isolamento e caracterização (MCCARTHY e ISLAM, 1999).

Apesar dos avanços obtidos ao longo dos anos nos estudos sobre a estrutura da lignina, ainda não se pode afirmar com exatidão qual a estrutura que melhor caracteriza esse polímero. Isso deve-se às diferentes variáveis que influenciam diretamente a sua morfologia. Contudo, sabe-se que a lignina é um polímero definido como um poliéter-fenil-propano, constituído por monômeros ligados entre si por ligações carbono-carbono e por diferentes ligações éter (ROHELLA, SAHOO, *et al.*, 1996; AWAL e SAIN,



2013). A Figura 5 revela como essas possíveis ligações podem se apresentar na estrutura da macromolécula.

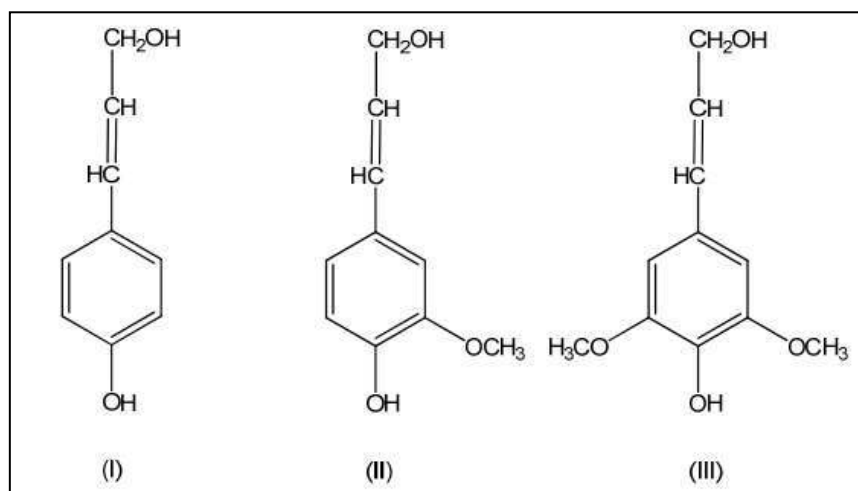
**Figura 5. Principais tipos de ligações das unidades fenilpropanóide: aril-éter ( $\beta$ -O-4' e  $\alpha$ -O-4'), diaril éter (5'-O-4'), fenilcumárica ( $\beta$ -5'), bifenil (5-5'), 1,2-diarilpropano ( $\beta$ -1') e resinol ( $\beta$ - $\beta'$ )**



**Fonte: BROSSE, MOHAMAD IBRAHIM e RAHIM (2011); WALDRON (2014).**

A estrutura da lignina é composta por três unidades monoméricas que se repetem aleatoriamente. O p-hidroxifenil, o guaiacil e o siringil que são oriundos da desidrogenação dos alcoóis cumarílico, coniferílico e sinapílico, respectivamente (MARABEZI, 2009). Esses alcoóis podem ser observados na Figura 6.

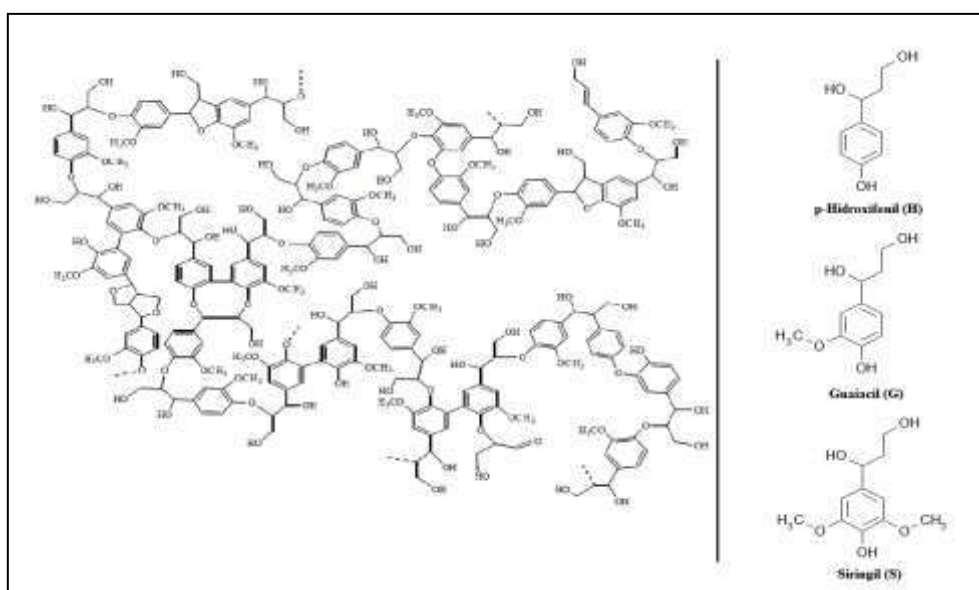
**Figura 6. Álcoois precursores das unidades monoméricas da lignina: álcool p-cumarílico (I), Álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III)**



**Fonte: MARABEZI (2009).**

Como a estrutura da lignina sofre influência direta do tipo de processo extrativo utilizado e da fonte vegetal de origem, essa macromolécula pode apresentar as mais diversas estruturas possíveis. Sendo assim, um único modelo não poderia definir a estrutura da lignina. Um possível modelo esquemático hipotético da estrutura da lignina com suas unidades monoméricas pode ser observado na Figura 7.

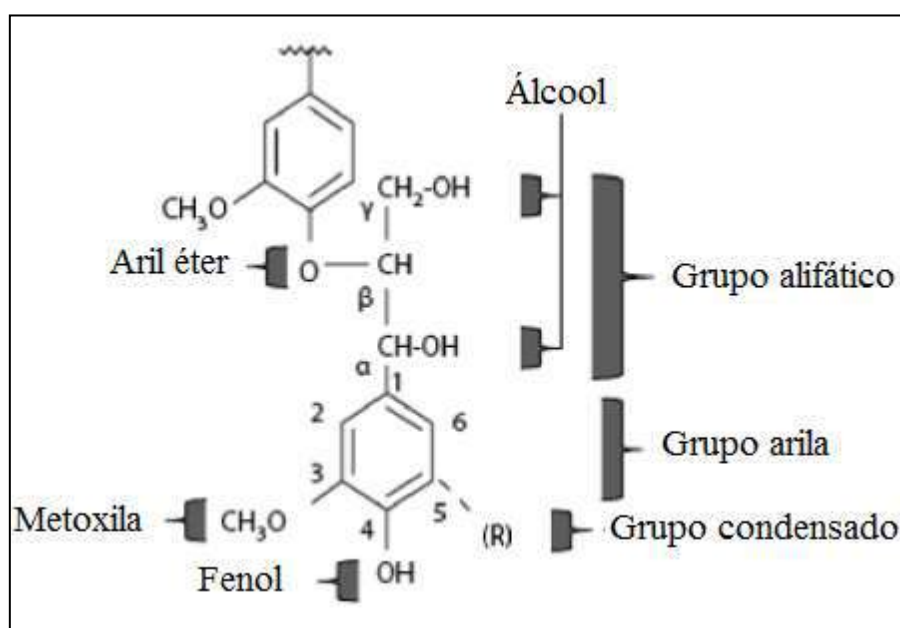
**Figura 7. Possível estrutura da lignina e suas unidades monoméricas**



**Fonte: SOUTO, CALADO e PEREIRA JR. (2015).**

Não se sabe ao certo qual a via de biossíntese da lignina. A teoria mais utilizada se baseia no fato de que a lignina tenha sua origem proveniente do aminoácido fenilalanina, que após a clivagem do grupo amino de sua estrutura é submetida a seguidas hidroxilações e metilações, até originar os monômeros precursores da estrutura da lignina (PÓVOA, 2005). Alguns dos grupos funcionais que compõem a estrutura da lignina podem ser observados na Figura 8.

**Figura 8. Tradicionais grupos funcionais da lignina**

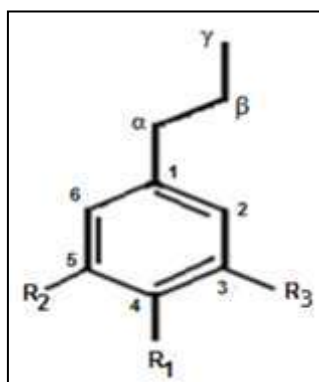


**Fonte: HEITNER, DIMMEL e SCHMIDT (2010).**

### 2.2.3. Nomenclatura

Quanto a nomenclatura, o sistema habitualmente utilizado se baseia na unidade fenilpropanóide  $\text{C}_6\text{C}_3$ , onde os carbonos da cadeia alifática  $\text{C}_3$  são nomeados como  $\alpha$ , no caso do carbono benzílico, e  $\beta$  e  $\gamma$  sequencialmente para os demais átomos. O anel aromático é numerado a partir da cadeia alifática,  $\text{C}_3$ , seguindo o sentido horário do anel, como na Figura 9. Pode ser encontrado na literatura, as unidades  $\text{C}_6\text{C}_3$  representadas como  $\text{C}_9$  (SALIBA, *et al.*, 2001).

**Figura 9. Unidades arilpropanóides presentes na lignina**



**Fonte: SALIBA, *et al.* (2001).**

Os radicais substituintes,  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ , que se ligam ao anel vão gerar as unidades monoméricas que constituem a estrutura da lignina:

- Guaiacil:  $R_1 = \text{OH}$ ;  $R_2 = \text{H}$ ; e  $R_3 = \text{OCH}_3$
- Siringil:  $R_1 = \text{OH}$ ;  $R_2 = R_3 = \text{OCH}_3$
- p-Hidroxifenil:  $R_1 = \text{OH}$ ;  $R_2 = R_3 = \text{H}$

#### 2.2.4. Classificação

Existem diferentes formas de classificar a lignina, sendo a mais conhecida e utilizada a que se refere à sua origem. Esse tipo de classificação leva em consideração o tipo de vegetal que gerou a lignina. Na natureza, podem ser encontradas em três tipos distintos: de madeira oriunda de folhosas ("*hardwood*"), de madeira oriunda de coníferas ("*softwood*") ou de gramíneas. Então, por exemplo, a lignina proveniente de uma madeira de folhosas é denominada lignina "*hardwood*" (SOUTO, 2014).

Uma outra possível classificação se refere a suscetibilidade ao processo hidrolítico de isolamento. Podendo ser: core, oriundas de fenilpropanóides da parede celular, altamente condensadas e resistentes à degradação, e não-core, oriundas de compostos

fenólicos de baixo peso molecular, liberados da parede celular por hidrólise e formadas por ácidos p-hidroxicinâmicos éster-ligados (SOUTO, 2014).

A última classificação utilizada se refere as proporções das unidades monoméricas. A lignina é chamada de guaiacólica quando ela possui um percentual de unidades guaiacil superior a 90 %. Quando esse critério não é atingido, classifique-se a lignina como siringílica. O p-hidroxifenil sempre é encontrado em menor quantidade que as demais unidades (SOUTO, 2014).

A Tabela 2 ilustra a composição aproximada das unidades que compõem os diferentes tipos de lignina.

**Tabela 2. Composição aproximada das unidades das ligninas**

	p-hidroxifenil	Guaiacil	Siringil
<b>Lignina de coníferas</b>	4%	95%	1%
<b>Lignina de folhosas</b>	≈ 2%	≈ 50%	≈ 50%
<b>Lignina de gramíneas</b>	5%	70%	25%

**Fonte: WALDRON (2014).**

### 2.2.5. Métodos de Extração

Existem diferentes processos extrativos que podem ser empregados na extração da lignina presente em um vegetal. Contudo, nenhum dos processos existentes possibilita a obtenção da lignina na sua forma natural (protolignina). Em todo processo extrativo onde ocorre uma reação química de hidrólise a estrutura *in situ* é alterada (PILO-VELOSO, 1993).

Fengell e Wegener (1984) defendem em seu trabalho a existência de três processos básicos de isolamento da lignina:

- A lignina sendo obtida como um **resíduo** do processo de hidrólise ácida. Nesse processo todos os polissacarídeos são removidos e o resíduo é constituído basicamente por lignina. Um exemplo desse tipo de processo é o método de Klason;

- A lignina sendo obtida como um **derivado** do tratamento do vegetal com reagentes específicos. Esse processo gera um produto solúvel que pode ser facilmente separado, possibilitando assim o isolamento da lignina;
- A lignina sendo obtida como um **extrativo**. Deve-se submeter o vegetal cominuído a um processo de extração com solventes orgânicos, obtendo assim a lignina como um extrativo;

A Tabela 3 resume os principais tipos de extração encontrados na literatura.

**Tabela 3. Principais métodos de extração da lignina**

TRATAMENTO	TIPOS DE LIGNINA	OBSERVAÇÕES
Extração sem reação (por dissolução)	Lignina nativa ou de Brauns	Etanol
	Lignina de madeira moída	Moagem e dioxano-água (9:1)
Digestão enzimática (dissolução)	Lignina obtida enzimaticamente	Fungos
		Glicosidase
Extração com reação (como derivado)	Lignina organosolve	Solvente orgânico/catalizador Lignina
	Lignina acetossolve	Ácido acético/catalizador
	Lignina dioxano	Dioxano/HCl
	Lignina de ácido tioglicólico	H <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
	Lignina fenólica	Fenol/HCl
	Lignina por solventes supercríticos	Condições supercríticas
	Lignina aquasolve	Água quente/enzimas
Hidrogenação (como derivado)	Lignina de hidrogenólise	H <sub>2</sub>
Reação com reagentes inorgânicos (derivação)	Lignina sulfítica	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	Álcali de lignina	NaOH
	Tiolignina	Na <sub>2</sub> S/NaHS
	Lignina Kraft	NaOH/Na <sub>2</sub> S
Hidrólise de polissacarídeos (como resíduo)	Lignina Klason	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Lignina Runkel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HBr
	Lignina de Willstätter	HCl
	Lignina Fluorídrica	HF
	Lignina trifluoracética	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H
	Lignina cuoxan	NaOH/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>
Oxidação de polissacarídeos Extração por vapor	Lignina Purves	Na <sub>3</sub> H <sub>2</sub> IO <sub>6</sub>
	Lignina por explosão a vapor	Vapor d'água em alta pressão

**Fonte: PILO-VELOSO (1993); WÖRMEYER *et al.* (2011); BROSSE, MOHAMAD IBRAHIM e RAHIM (2011).**

Mousavion e Doherty (2010) sugerem em seu estudo que além da origem da lignina e do tipo de vegetal, diversos outros fatores são responsáveis pela eficiência e qualidade do método extrativo empregado. Dentre eles, destacam o pH da solução; a capacidade do solvente em solvatar a lignina, a celulose, ou ambas; e as propriedades do solvente para inibir as ligações C-C. Sendo assim, esse fatores são responsáveis diretos pela composição e pelos grupos funcionais presentes na estrutura da lignina após o processo extrativo, o que contribui para que a sua estrutura sempre seja diferente da sua forma *in-situ* (MOUSAVIOUN e DOHERTY, 2010).

Brosse *et al.* (2011) apresentam em seu trabalho diferentes mecanismos de reações de clivagem das ligações durante o processo de extração da lignina. Através desse estudo fica fácil observar como a lignina se fragmenta em diferentes massas molares em função do método escolhido. Conseqüentemente, diferentes propriedades estruturais podem ser obtidas por uma lignina de uma mesma fonte vegetal.

Industrialmente, no processo de obtenção da polpa química, são comumente utilizados os processos Kraft, Sulfito e Soda. Os dois primeiros são mais utilizados em matérias-primas arbóreas, como o eucalipto, e o último é mais empregado na polpação de materias fibrosos como o bagaço da cana-de-açúcar e o bambu (CARDOSO, OLIVEIRA e PASSOS, 2009).

Os processos de polpação apresentam como resíduo um licor rico em lignina. Industrialmente costuma-se reutilizar o licor negro (processo kraft), o lixiviado alcalino de lignina (processo soda) e o licor gerado no processo sulfito como fontes de energia, reduzindo assim os gastos energéticos da planta e o impacto ambiental com o seu descarte.

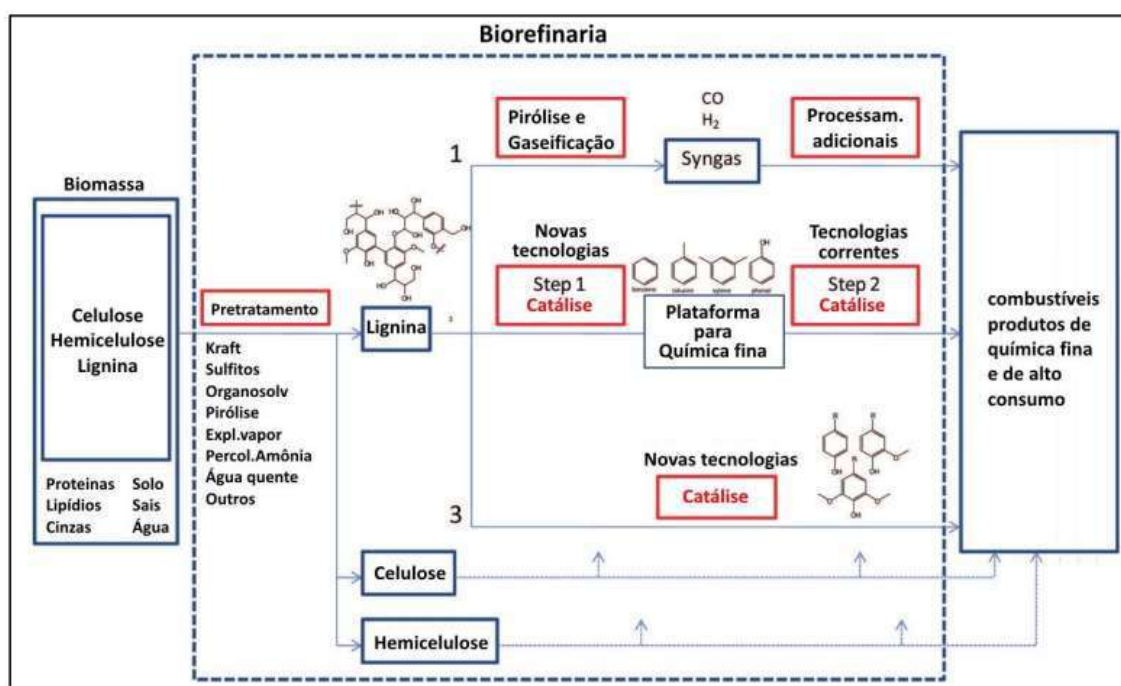
Marabezi (2009) destaca o potencial de utilização dos compostos presentes no licor negro e no lixiviado de lignina, sugerindo a viabilidade de aproveitamento da lignina por biorrefinarias e pela indústria de papel e celulose buscando um maior valor agregado para esse resíduo.

Plantas piloto e demonstrativas de recuperação da lignina foram desenvolvidas com o intuito de transformar a lignina que antes era apenas utilizada como combustível em caldeiras, em matéria prima com maior valor agregado para ser comercializada. No

Canadá (Lignol) e na França (CIMV) existem plantas piloto que extraem a lignina a partir do processo Organossolve; na Suécia (Lignoboost) e no Canadá (FPIinnovations), há plantas demonstrativas de recuperação da lignina de Kraft.

O surgimento das biorrefinarias ampliou e contribuiu para o desenvolvimento de novos métodos extrativos menos agressivos à estrutura da lignina, possibilitando assim o aproveitamento de diversos produtos de química fina que podem ser gerados a partir da lignina. A Figura 10 mostra um diagrama de blocos de uma biorrefinaria de biomassa com aproveitamento primário da lignina, celulose e hemicelulose, para gerar combustíveis e produtos de química fina de potencial consumo (ZAKZESKI, *et al.*, 2010).

**Figura 10. Diagrama de blocos do processo de uma biorrefinaria com aproveitamento da lignina para gerar novos produtos**



Fonte: LEITE, (2016); ZAKZESKI, *et al.*, (2010).



## 2.2.6. Aplicações da Lignina

Ao longo dos anos, a maior utilização da lignina, obtida em sua maioria como resíduo da indústria de papel e celulose, se concentrou no seu aproveitamento como fonte energética. Tal prática se justificava principalmente pela estrutura complexa que a lignina apresenta e que limitava a sua exploração. Contudo, com o avanço dos estudos buscando um maior aproveitamento da lignina, novas aplicações com um maior valor agregado a este produto começaram a ser exploradas. Vishtal e Kraslawski (2011) apontaram em seu trabalho que a lignina utilizada como fonte de energia pode ser comercializada a US\$ 0,18/kg, enquanto a sua utilização como precursora de novos produtos através de conversões químicas poderia chegar a US\$ 1,08/kg.

Schuchardt *et al.* (2001) relatam em seu estudo a vantagem de se utilizar a lignina como matéria prima substituinte do petróleo na obtenção de alguns produtos. Os autores destacam a capacidade anfifílica da lignina como um meio de poder transformar, através da técnica de hidrogenólise, a lignina em óleos com características semelhantes ao petróleo. A Figura 11 mostra alguns produtos que podem ser obtidos da lignina através de diferentes reações. Por meio de processos pirolíticos, pode-se obter ácido acético e fenol, produtos de grande interesse para a indústria química. Além disso, processos oxidativos são responsáveis por produzir fenol, vanila e lignina oxidada como seus produtos principais. Existe ainda a possibilidade de se obter gás de síntese a partir da lignina por meio de gaseificação com oxigênio. O gás de síntese é matéria prima essencial na produção de metanol e diversos outros produtos da indústria química

**Figura 11. Componentes extraídos da lignina**



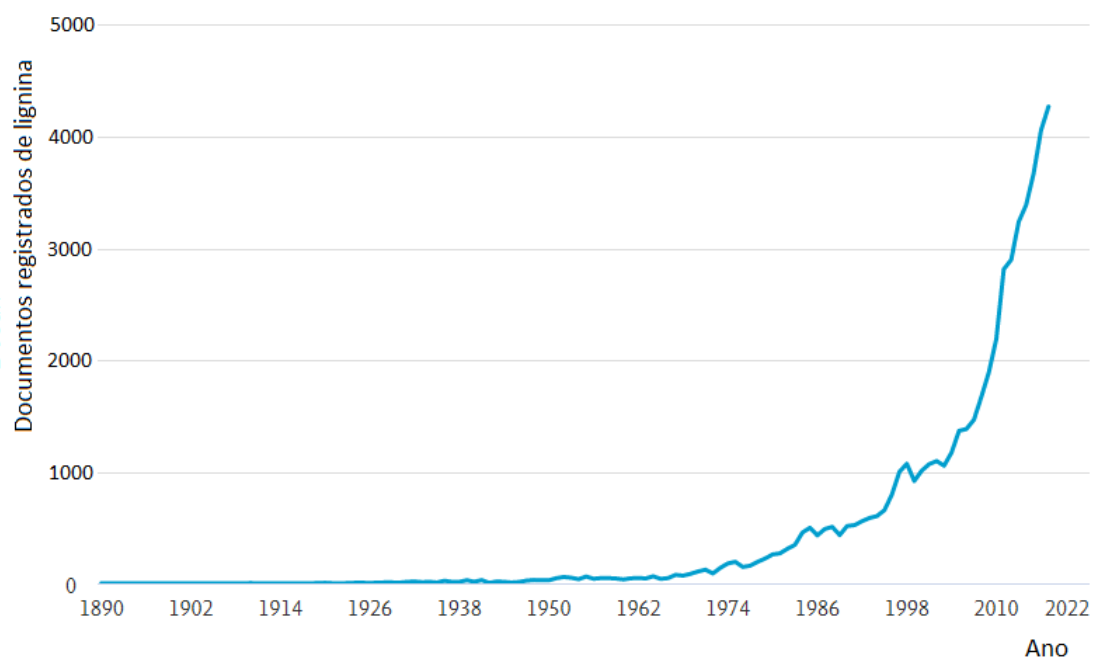
**Fonte: SCHUCHARDT, RIBEIRO e GONÇALVES (2001).**

Buscando explorar a natureza aromática da lignina pela rota da química fina, estudos têm sido elaborados com o intuito de se obter moléculas monoméricas e compostos BTX (benzenos, toluenos e xilenos). Essa rota permitiria que um recurso renovável substituísse a utilização de matérias primas de origem fósseis (HOLLADAY, *et al.*, 2007).

Como mencionado anteriormente, a proposta das biorrefinarias acabou alavancando o desenvolvimento de novos métodos extrativos da lignina, seja pelo objetivo de isolar a lignina, por ser considerada um contaminante no processo de produção de biocombustíveis, seja para aumentar o aproveitamento da hemicelulose ou obter possíveis produtos de química fina que podem ser extraídos da lignina. (LEITE, 2016).

Existe também o interesse em transformar a lignina em material polimérico devido ao seu baixo custo, grande disponibilidade e por ser um material sustentável. Produtos derivados de carbono, em especial a fibra de carbono, são exemplos de aplicações de maior valor agregado para o aproveitamento da lignina. Há também a possibilidade de transformar materiais derivados da lignina em substituto de poliol na obtenção de poliuretanos e fenol em resinas de fenol-formaldeído (LEITE, 2016). Chen (2014) fez em seu estudo uma comparação econômica entre o valor comercial da lignina utilizada como fonte energética depois da sua recuperação, U\$ 400 por tonelada, e a sua aplicação como fibra de carbono, de U\$ 21.700 a U\$ 800.000 por tonelada. O autor aponta um aproveitamento lucrativo, quanto ao uso da lignina como precursor da fibra de carbono, que pode chegar a ser 2000 vezes superior ao seu uso convencional como fonte energética.

A Figura 12 foi obtida no Scopus, banco de dados de referências e citações para jornais e revistas acadêmicos, que indica o número de documentos registrados em torno de determinadas palavras-chave. O resultado da pesquisa foi obtido utilizando como ferramenta de pesquisa a palavra "lignina" no título, resumo ou palavras-chave, ao longo dos anos de 1890 até 2017. Pode-se notar nessa Figura um aumento exponencial nas pesquisas em torno de assuntos que envolvam lignina.

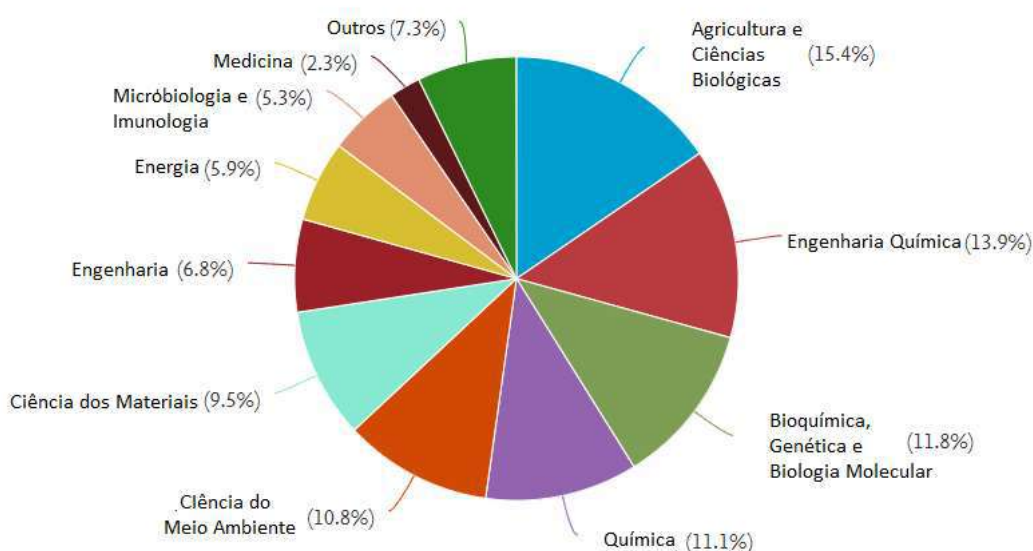
**Figura 12. Documentos gerados de lignina por ano**

**Fonte: SCOPUS USER CENTERED DESIGN (2018).**

Dentre os países que mais desenvolvem pesquisas relacionadas com a lignina, destacam-se como primeiro e segundo lugar, respectivamente, os Estados Unidos e a China. O Brasil, apesar da sua grande biodiversidade, é o sétimo país que mais registrou documentos sobre esse assunto (SCOPUS, 2018).

Como pode ser observado na Figura 13 as áreas que registram pesquisas sobre a lignina são as mais diversas.

**Figura 13. Documentos registrados por área sobre a lignina**



**Fonte: SCOPUS USER CENTERED DESIGN (2018).**

Vale ressaltar que um dos grandes desafios na utilização da lignina como precursor de produtos de maior valor agregado está na escolha do processo extrativo e recuperação da mesma. Isso é devido a influência que os mesmos possuem sobre as características e propriedades do produto final.

As utilizações mais comuns aplicadas industrialmente à lignina são: alimentação animal; aditivos para tintas, adesivos e vernizes; uso em biocompósitos; produção de resina fenólica; aditivos e formação de blendas poliméricas; surfactantes; espessantes; fertilizantes; produtos cerâmicos; pesticidas; aditivos em concreto e cimento; entre outros (VISHTAL e KRASLAWSKI, 2011; LANGE, DECINA e CRESTINI, 2013).

## 2.3. PROCESSOS EXTRATIVOS

### 2.3.1. Processo Kraft

O processo Kraft é responsável por 85 % de toda a lignina removida no processo de polpação, sendo o processo mais utilizado no mundo pela indústria de papel e celulose (FRANK, *et al.*, 2014). Tanto o processo Kraft como o Soda, submetem lascas de madeira ou fibras a um aquecimento entre 150-170 °C, sob pressão, junto ao licor de cozimento, composto em sua maioria por hidróxido de sódio (NaOH) (FRANK, STEUDLE, *et al.*, 2014). No processo Kraft é comumente utilizado sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) para melhorar a dissolução da lignina e, conseqüentemente, ajudar no processo de cozimento da madeira (FRANK, *et al.*, 2014).

O processo extrai a celulose e tem como resíduo um licor negro rico em lignina, de onde é possível separá-la ajustando o pH com ácido, usualmente o sulfúrico, para valores entre 5 e 7,5 (LEITE, 2016). O processo Kraft gera uma lignina com baixo teor de enxofre, 1 a 2 % em peso, e possui como característica a propriedade de ser anfifílica (DOHERTY, MOUSAVIOUN e FELLOWS, 2011; LEITE, 2016).

Industrialmente, costuma-se reutilizar o licor negro como fonte de energia, reduzindo assim os gastos energéticos da planta e o impacto ambiental com o seu descarte. A reutilização desse resíduo (licor negro) costuma ocorrer em duas etapas principais: evaporação e queima. Os evaporadores são utilizados para concentrar o licor negro, de 15 para 68 – 75 % de sólidos suspensos, de forma que ao ser injetado na caldeira possibilite uma autoignição seguida de uma queima contínua devido a matéria orgânica que compõe o licor (ANDREUCCETTI, 2010).

### 2.3.2. Processo Soda

O processo Soda foi patenteado em 1845 e foi o primeiro processo químico de polpação a ser utilizado (DOHERTY, MOUSAVIOUN e FELLOWS, 2011). O processo soda é normalmente utilizado em gramíneas como o bagaço e palha de trigo. Isso pode ser atribuído ao seu baixo custo de recuperação química e efetividade tecnológica no tratamento do efluente gerado no processo. Por ser um processo de extração mais brando, é comumente empregado quando se deseja manter uma maior integridade estrutural da lignina. O processo se baseia no cozimento da biomassa em um reator fechado e pressurizado, mantido a uma temperatura entre 140 – 170 °C, na presença de um álcali, normalmente hidróxido de sódio, na concentração de 4-16 % em massa (DOHERTY, MOUSAVIOUN e FELLOWS, 2011). A lignina obtida é chamada de lignina de Soda e não possui enxofre, nem hemicelulose em quantidades significativas. Além disso, sua estrutura não apresenta grande suscetibilidade à oxidação, o que favorece a sua utilização em produtos de maior valor agregado (DOHERTY, MOUSAVIOUN e FELLOWS, 2011; MOUSAVIOUN e DOHERTY, 2010).

Wörmeyrt *et al.* (2011) relataram em seu estudo que o processo soda é responsável por uma menor degradação da cadeia alifática da lignina e possibilita obter um produto com baixo teor de carboidratos como impureza.

Alguns autores defendem uma nomenclatura diferente para o licor gerado pelo processo Soda. Adotou-se chama-lo de álcali de lignina ou lixiviado alcalino de lignina, ao invés de licor negro, como é comumente chamado o licor resultante do processo Kraft. Além disso, o método Soda fornece um efluente de fácil recuperação e um baixo custo de recuperação dos reagentes, quando comparado aos demais processos (CARDOSO, OLIVEIRA e PASSOS, 2009; DOHERTY, MOUSAVIOUN e FELLOWS, 2011).

Cardoso, Oliveira e Passos (2008) sugerem em seu estudo que o lixiviado alcalino de lignina apresenta um caráter viscoso maior que o licor negro gerado no processo Kraft, o que limita a concentração de sólidos na evaporação a, aproximadamente, 50 %.

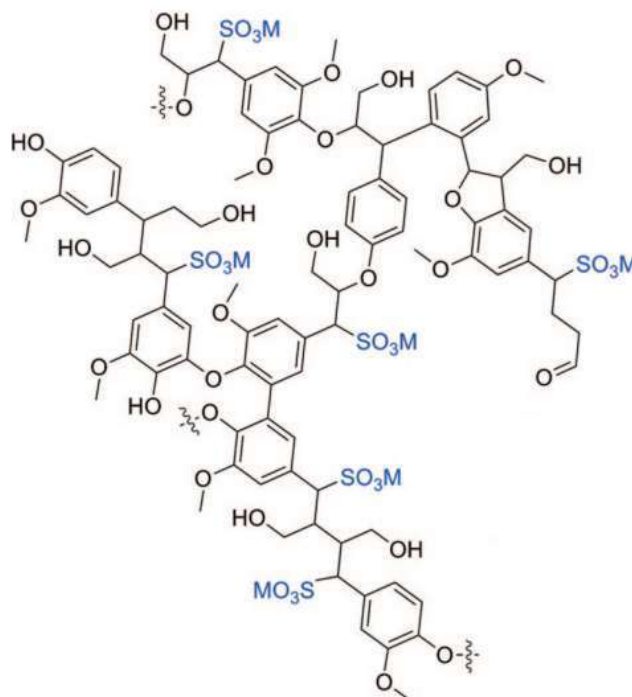
Com isso, a reutilização do lixiviado alcalino de lignina como fonte de energia, e a recuperação do NaOH demandado no processo soda, acabam não sendo usuais.

### **2.3.3. Processo Sulfito, Bissulfito ou Lignosulfonado**

O processo Sulfito, assim como os demais, também realiza o cozimento de pedaços de madeira e/ou fibras, contudo o processo ocorre com a adição de sais sulfúricos ou bissulfúricos. Esse cozimento ocorre em meio ácido, onde ocorre a reação de formação do ácido lignosulfônico, que é posteriormente transformado em lignosulfonato de amônia, magnésio ou sódio, dependendo do sal adicionado, e por fim é fragmentado em lignosulfonato. Normalmente essas reações ocorrem em uma faixa de temperatura entre 140-160 °C, e o pH é controlado entre 1,5 e 2 (ZAKZESKI *et al.*, 2010). O processo bissulfito, derivado do processo sulfito, utiliza condições menos severas de pH, mantendo uma faixa entre 4,5 e 5 (ZAKZESKI *et al.*, 2010). Esses processos fornecem ligninas com um elevado grau de ligações cruzadas e um alto teor de enxofre residual. Em função da presença de grupos sulfonados as ligninas são solúveis em água e alguns solventes orgânicos polares (LEITE, 2016).

A Figura 14 retrata as características estruturais da lignina obtida pelo processo sulfito.

**Figura 14. Modelo representativo da estrutura da lignina do processo sulfito com a incorporação dos grupos sulfonados**



**Fonte: ZAKZESKI, *et al.* (2010).**

Essa lignina costuma apresentar um maior teor de enxofre, quando comparada aos outros dois processos, o que inviabiliza a sua aplicação em processos de maior valor agregado. Sendo assim, a maior parte da sua utilização se dá na geração de energia (LEITE, 2016). Marabezi (2009) relata que o licor gerado no processo sulfito, para ser utilizado como fonte de energia, deve ser proveniente de hidróxidos de sódio, magnésio ou amônia.

#### **2.3.4. Processo Organossolve**

O processo organossolve utiliza diferentes solventes orgânicos para extrair a lignina presente nos vegetais. Normalmente, nesse processo, se utilizam solventes orgânicos puros, diluídos ou uma mistura de solventes. A lignina é separada pelo princípio da solubilização, obtendo assim uma lignina menos modificada.



Com a expansão da atividade das biorrefinarias, o interesse por processos menos agressivos tem aumentado. O processo de extração da lignina pelo método organossolve tem demonstrado significativo potencial por ser um processo mais brando e, conseqüentemente, por gerar uma lignina com um elevado grau de pureza e qualidade (DOHERTY, MOUSAVIOUN and FELLOWS, 2011; ZAKZESKI *et al.*, 2010).

O primeiro registro de utilização do processo organossolve através de uma patente data de 1932, onde etanol foi utilizado para remover a celulose presente na madeira (BROZELL *et al.*, 2011). Contudo, com o avanço das pesquisas e interessados no potencial desse processo extrativo, diferentes autores estudaram a utilização de novos solventes e misturas, como: acetona, ácido acético, isopropanol, água, butanol, ésteres e ácido fórmico, além dos usuais etanol e metanol (LEITE, 2016).

O processo pode ser operado com uma grande variedade de solventes orgânicos e/ou misturas aquosas dos mesmos, com ou sem a utilização de catalisadores, numa faixa de temperatura entre 100-250 °C (SUN e CHENG, 2002). Para a maioria dos processos organossolve desenvolvidos, se o procedimento for conduzido a elevadas temperaturas (185-210 °C), não há a necessidade de se adicionar ácidos como catalisadores, pois alguns autores acreditam que os próprios ácidos liberados da biomassa durante o cozimento atuam como catalisadores no processo de ruptura do complexo lignina-carboidrato (MUURINEN, 2000). Contudo, a adição de catalisadores ácidos aumenta a taxa de deslignificação. Ácidos minerais como clorídrico, sulfúrico e fosfórico são bons catalisadores para o processo de deslignificação. Alguns ácidos orgânicos como o fórmico e o salicílico também podem ser utilizados como catalisadores. A maior parte da hemicelulose e lignina são solubilizadas, porém a celulose permanece sólida (ZHAO, CHENG e LIU, 2009).

Dentre as vantagens de se utilizar esse processo, pode-se destacar: condições menos severas de operação; capacidade de separar os componentes da biomassa; baixo custo; obtenção de uma lignina mais pura, isenta de enxofre e hemicelulose, com maior potencial de comercialização. Já como desvantagem podem-se destacar o elevado gasto com a recuperação dos solventes, a necessidade de um sistema controlado, e um menor grau de deslignificação quando comparado aos processos de polpação tradicionais. Contudo, o solvente recuperado pode ser reutilizado, minimizando assim os possíveis

impactos ambientais gerados nesse processo (ZAKZESKI, *et al.*, 2010; BROSSE, MOHAMAD IBRAHIM e RAHIM 2011).

### 2.3.5. Processo Supercrítico

Fluidos supercríticos são muito utilizados pela indústria química em processos extrativos, podendo ser aplicados a fibras lignocelulósicas com o objetivo de se extrair lignina. Uma das vantagens de se utilizar esse método, quando comparado aos demais processos, é que o mesmo não gera subprodutos ou rejeitos químicos (GUTIÉRREZ, *et al.*, 2012).

No processo de deslignificação, a utilização de fluidos supercríticos está diretamente ligada à elevada capacidade de difusão dos fluidos nos materiais lignocelulósicos. Em condições supercríticas o fluido possibilita alterações físicas e químicas na estrutura do vegetal, com um maior grau de dissolução de extrativos e solutos através dos tecidos vegetais. Diferentes gases podem ser utilizados nesse processo. A utilização de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), por exemplo, ocorre pela maior facilidade em se atingir condições supercríticas (PIMENTA, 2005).

Em seu trabalho, Pimenta (2005) traz um alerta para a limitação de se utilizar apenas CO<sub>2</sub> supercrítico em processos de deslignificação. O autor indica que a perda de massa observada no processo é relativa apenas à remoção de extrativos e água presente nas fibras e não ao processo de deslignificação. A utilização de processos organossolve em conjunto ao processo supercrítico, além de solucionar essa limitação, é responsável por resultar em rendimentos melhores, independente da matéria prima utilizada.

Ferreira (2001) estudou a extração de lignina de cavacos de *Eucalyptus urorandis* utilizando diferentes proporções de dioxano/água na presença de CO<sub>2</sub> e obteve valores de deslignificação semelhantes ao do processo Kraft.

Em seu trabalho, Pimenta (2005) relata que estudos realizados por diferentes autores revelaram que as variações de pressão nesse tipo de processo são pouco importantes, contudo a presença do CO<sub>2</sub> é de extrema importância. Além disso, o autor

destaca que os melhores resultados foram obtidos na utilização de misturas de solventes com água em diferentes proporções. O autor aponta como exemplo um experimento utilizando etanol/água (50 % v/v), onde foi alcançado um percentual de deslignificação de 97,6 %.

Pimenta (2002) comparou a variação da composição de etanol (30 a 100 %) na mistura de solventes (etanol/água/CO<sub>2</sub>). Realizou o experimento a 190 °C, 160 bar, com um tempo de reação de 60 min, no processo de extração da lignina de madeiras *Pinus taeda*. O autor observou que o melhor resultado obtido foi para a mistura com 50 % de etanol, que proporcionou um percentual de deslignificação de 94,6 %.

O relato dos estudos mencionados acima, sugeriram que a presença de água como agente nucleófilo nesse tipo de processo extrativo é de extrema importância para obter valores notáveis de deslignificação. Além disso, segundo Pimenta (2005), a água junto ao etanol foi responsável pela solubilização da lignina fragmentada (PIMENTA, 2005).

## Capítulo 3 – METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÕES

### 3.1. PIAÇAVA

A fibra de piaçava utilizada no presente estudo foi extraída de vassouras comerciais comuns. As fibras foram separadas e lavadas com água e sabão neutro para retirar particulados e possíveis contaminantes sólidos. As fibras lavadas foram cortadas em tamanhos aleatórios apenas para facilitar o processo de secagem em estufa. As mesmas foram secas em estufa a 105 °C e posteriormente foram cominuidas em um Moinho de Facas Tipo Willye (TE-680) na granulometria de 1 mm.

#### 3.1.1. Teor de Umidade

A forma mais comum de determinar o teor de umidade em um material envolve o aquecimento do mesmo, por um período de tempo que seja suficiente para garantir a total evaporação do seu vapor de água. Medindo-se a massa inicial da amostra e sua respectiva massa logo após o processo de secagem, é possível determinar o teor percentual de vapor de água presente no material, percentual este, também conhecido como umidade (MORAIS, ROSA e MARCONCINI, 2010).

Existem diferentes metodologias para quantificar o teor de umidade de um material. Normalmente se utilizam fornos elétricos, com ou sem circulação de ar.

Quando a diferença entre duas pesagens sequenciais da massa do conjunto desumidificado for menor do que 0,1 %, pode-se considerar que o material se encontra livre de umidade, e que as possíveis variações de massa são consequência de erros experimentais (TAPPI, 2002).

O teor de umidade da fibra de piaçava foi medido com um analisador de umidade OHAUS MB25, a uma temperatura de 105 °C, até obtenção de massa constante de fibra. O ensaio foi realizado em triplicata com uma massa de fibra de aproximadamente 1 g.

O analisador de umidade é uma balança hermeticamente fechada, onde um feixe de raio infravermelho é emitido na amostra até a temperatura de 105 °C ser atingida. Ele mantém essa temperatura/emissão constante, até que a balança acuse massa constante.

### 3.1.2. Teor de Extrativos

Todo composto que possa ser extraído de materiais lignocelulósicos pela utilização de solventes polares e/ou apolares, e que não seja um componente estrutural da parede celular dos vegetais, pode ser definido como um extrativo. Fazem parte dos extrativos uma diversidade de moléculas, sendo sua maioria compostos de baixo ou de médio peso molecular, como: açúcares; ácidos ou ésteres graxos; alcoóis de cadeia longa; esteroides; sais, polissacarídeos (solúveis em água); ceras; resinas; glicosídeos (solúveis em solventes orgânicos) e compostos fenólicos. (SILVÉRIO *et al.*, 2006, MORAIS *et al.*, 2010).

Como mencionado, os extrativos são constituídos por uma classe muito abrangente de moléculas. Sendo assim, fica inviável a utilização de um único solvente orgânico que seja capaz de extrair todas as substâncias extrativas possíveis. Faz-se necessário então utilizar diferentes combinações de solventes no processo de remoção. O processo de quantificação do teor de extrativos recomendado pela TAPPI (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*) sugere a utilização de um sistema Soxhlet com diclorometano ou uma mistura 1:2 (v/v) de etanol:benzeno como solventes (TAPPI, 1997). Contudo, alguns autores questionam o uso de etanol e benzeno como solventes por serem altamente voláteis e inflamáveis. Outro agravante ao uso do benzeno se dá pelo seu potencial tóxico. Estes autores sugerem a utilização de outros solventes e/ou misturas para essa determinação, como: acetona pura, acetona:água 7:3 (v/v); tolueno:etanol 2:1 (v/v); entre outros (MORAIS, ROSA e MARCONCINI, 2010).

Usualmente os valores encontrados de extrativos em materiais derivados de madeiras atingem de 2 % a 5 %, existindo ainda casos específicos em espécies tropicais onde se identificaram 15 %. Os extrativos conferem proteção contra o desenvolvimento de parasitas (bactérias, fungos e cupins) (MORAIS, ROSA e MARCONCINI, 2010).

Para o procedimento de quantificação do teor de extrativos presentes na fibra de piaçava, utilizou-se fibra desumidificada. Foi inserido um cartucho contendo cerca de 2

g de amostra seca a um sistema Soxhlet e 200 mL de solução 70 % acetona:água foram adicionados ao balão de vidro. O conjunto balão-extrator foi conectado ao condensador e o sistema de vidraria foi colocado sobre uma manta aquecedora. A temperatura da manta foi ajustada para garantir que ocorresse num período de aproximadamente 4 h, um número mínimo de 24 refluxos.

O cartucho contendo a amostra foi retirado e levado a uma estufa a 105 °C por aproximadamente 2 h. Após seco o material foi retirado e colocado em um dessecador para resfriar até a temperatura ambiente. Posteriormente a amostra foi pesada para determinar sua massa final (pós-extração), e através da Equação (1) foi possível quantificar o percentual de extrativos existente na fibra de piaçava: A análise foi feita em triplicata.

$$\text{Teor de Extrativos (\%)} = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} * 100 \% \quad \text{Equação (1)}$$

Onde,

$m_{\text{inicial}}$  = Massa inicial de fibra, em g;

$m_{\text{final}}$  = Massa final da fibra após o processo de extração, em g;

### 3.1.3. Teor de Cinzas

O teor de cinzas pode ser classificado como o resíduo inorgânico remanescente após a completa destruição da matriz orgânica de um vegetal. Normalmente são compostas pelos minerais presentes na amostra, porém podem conter resíduos contaminantes resultantes da manipulação ou armazenamento do material. (MORAIS, ROSA e MARCONCINI, 2010)

O teor de cinzas pode ser analisado pela queima do material orgânico quando submetido a elevadas temperaturas. Essa queima promove a eliminação dos elementos presentes na amostra, para a atmosfera, sob a forma de gases (carbono, oxigênio,

hidrogênio, nitrogênio e enxofre). Sendo assim, permanecem apenas os constituintes inorgânicos da amostra, como por exemplo, cálcio, ferro, magnésio, potássio, sódio, zinco e outros (RAO e XIANG, 2009).

Apesar de materiais oriundos de biomassa apresentarem comportamentos distintos uns dos outros, Morais *et al.* (2010) sugerem como metodologia inicial para a análise do teor de cinzas totais a utilização de um forno (mufla), e uma massa de material vegetal a ser analisado de 1,5 a 2,0 g, úmido ou seco. Esse material deve ser adicionado a cadinhos previamente calcinados a 600 °C por 30 minutos, e resfriados em dessecador.

O conjunto, cadinho mais amostra, foi colocado em um forno mufla, da marca Jung, a 600 °C por 3 h. Posteriormente, o conjunto seguiu para o procedimento de verificação da massa de cinzas.

Com o conhecimento dos valores da massa do recipiente, da massa da amostra e da massa do conjunto calcinado, recipiente/amostra, foi possível realizar o cálculo do teor de cinzas totais, em porcentagem, de acordo com a Equação (2). A análise foi feita em triplicata.

$$\text{Teor de Cinzas (\%)} = \frac{\text{massa do conjunto} - \text{massa do recipiente}}{\text{massa da amostra}} * 100\% \quad \text{Equação (2)}$$

Onde,

massa do conjunto = Massa da amostra mais a massa do cadinho após a calcinação, em g;

massa do recipiente = Massa do cadinho, em g;

massa da amostra = Massa da amostra, em g;

#### 3.1.4. Teor de Lignina Klason

Para quantificar o teor de lignina presente na fibra de piaçava, utilizou-se a norma padrão de determinação do teor de lignina em biomassa, denominada como lignina de Klason (SLUITER *et al.*, 2008). Essa técnica possibilita separar lignina dos carboidratos.

Aproximadamente 300 mg de amostra de piaçava, previamente seca a 105 °C em estufa a vácuo, foi submetida a uma solução aquosa de 3 mL de ácido sulfúrico 72 % (m/m) e mantida sob agitação constante a temperatura ambiente, por aproximadamente 1 h. Posteriormente, foram adicionados 84 mL de água destilada ao meio reacional, para atingir uma concentração de ácido de, aproximadamente, 4 %, e a mistura foi autoclavada por cerca de 1 h, a uma temperatura de 120 °C e 1 atm.

Após o processo de autoclavagem, o meio reacional foi filtrado a vácuo em cadinhos de vidro, previamente calcinados (a 600 °C por 3 h) e tarados.

A fase sólida, resíduo insolúvel em ácido, retida no cadinho, foi lavada com aproximadamente 50 mL de água desmineralizada e o cadinho mais resíduo foi levado a uma estufa a 105 °C por aproximadamente 24h, para garantir que a amostra ficasse livre de umidade. Posteriormente, o conjunto cadinho/amostra foi pesado e sua massa total registrada.

A fase líquida foi separada e guardada para determinar a lignina solúvel em ácido e a quantidade de carboidratos presente na fibra. A determinação da lignina solúvel em ácido foi realizada dentro do período de seis horas após o processo de hidrólise, e o hidrolisado excedente deve ser armazenado sob refrigeração, por um período máximo de duas semanas. Tais acondicionamentos seguem as recomendações da norma padrão supracitada.

A alíquota separada da fase líquida foi utilizada para a verificação, em um espectrofotômetro, do teor de lignina solúvel em ácido presente na fibra de piaçava. Contudo existem diversas referências na literatura sobre qual o comprimento de onda ideal para se realizar a análise, podendo variar de 200 nm (HATFIELD e FUKUSHIMA, 2005) até 320 nm (SLUITER *et al.*, 2008). Existem também diferentes fórmulas que permitem os cálculos com base na absorbância, variando assim para cada material e seus diferentes tipos de lignina.



Para a determinação da lignina solúvel em ácido foi medida a absorvância, em um espectrofotômetro na faixa do ultravioleta e do visível, para o comprimento de onda de 240 nm. Foi utilizado como referência o comprimento de onda utilizado para quantificar lignina solúvel do bagaço de cana de açúcar, Tabela 4, por não existir dados na literatura específicos para a fibra de piaçava. A escolha do bagaço como referência foi feita como uma estimativa inicial para o cálculo, visto que não foi encontrado na literatura valores específicos para a piaçava. A amostra foi diluída na proporção de 1:9 para que a leitura da absorvância estivesse na faixa de 0,7 – 1,0. Isso é fundamental para que se atenda ao limite de linearidade da Lei de Lambert Beer.

Para o cálculo da lignina insolúvel em ácido (LIA), Equação 3, foi utilizada a massa seca de filtrado:

$$\% \text{ LIA} = \frac{(mca - mc)}{m} * \frac{(1 - \% \text{ Cinzas})}{100} * \frac{(1 - \% \text{ aminoácidos})}{100} * 100 \quad \text{Equação (3)}$$

Onde,

mca = Massa do conjunto cadinho/amostra após secagem, em mg;

mc = Massa do cadinho, em mg;

m = Massa de amostra seca e sem extrativos, em mg;

% cinzas = Porcentagem de cinzas presente na fibra;

% aminoácidos = Porcentagem de aminoácidos presente na fibra (será apreciado na seção 3.1.6);

Para o cálculo da quantidade de lignina solúvel em ácido (LSA) presente na fibra de piaçava foi utilizada a Equação (4) e Equação (5).

$$\% LSA = \frac{UV_{abs} * Volume_{licor} * Diluição}{\epsilon * m * \sigma} * 100 \quad \text{Equação (4)}$$

$$Diluição = \frac{Volume_{amostra} + Volume_{solvente}}{Volume_{amostra}} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde,

$mca$  = Massa do conjunto cadinho/amostra após secagem, em mg;

$mc$  = Massa do cadinho, em mg;

$UV_{abs}$  = Absorvância média para a amostra no comprimento de onda específico;

$Volume_{licor}$  = Volume de filtrado, 87 mL;

$\epsilon$  = Absortividade da biomassa no comprimento de onda específico;

$m$  = Massa de amostra seca e sem extrativos, em mg;

$\sigma$  = Caminho ótico da célula UV-Visível, em cm;.

$Volume_{amostra}$  = Volume da amostra utilizada, em  $\mu\text{L}$ ;

$Volume_{solvente}$  = Volume de solvente utilizado, em  $\mu\text{L}$ ;

**Tabela 4. Constantes de absorvidade para medir a lignina solúvel em ácido, para diferentes tipos de biomassa**

Tipo de Biomassa	Lambda máximo (nm)	Absorvidade em lambda máximo (L/g.cm)	Comprimento de onda recomendado (nm)	Absorvidade no comprimento de onda recomendado (L/g.cm)
Madeira de Pinus	198	25	240	12
Bagaço de Cana	198	40	240	25
Palha de Milho	198	55	320	30
Madeira de Populus	197	60	240	25

**Fonte: SLUITER *et al.* (2008).**

O experimento foi feito em triplicata. Com as informações obtidas, foi possível calcular o teor total de lignina presente na fibra de piaçava pela Equação (6)

$$\% \text{ Lignina} = \% \text{ LIA} + \% \text{ LSA} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde,

% Lignina = Porcentagem de lignina presente na fibra;

% LIA = Porcentagem de lignina insolúvel em ácido;

% Lignina = Porcentagem de lignina solúvel em ácido;

### 3.1.5. Teor de Carboidratos

Através do licor obtido pelo método Klason (SLUITER *et al.*, 2008) foi possível determinar a quantidade de açúcares presentes na fibra de piaçava.

Para quantificar os carboidratos presentes na fase líquida, uma alíquota de 10 mL desse hidrolisado foi transferida para um béquer e teve seu pH verificado. Foi adicionado carbonato de cálcio lentamente até a obtenção de um pH entre 5-6. Com o pH ajustado, essa mistura foi filtrada a vácuo e a fase líquida foi analisada em

cromatografia líquida de alta performance (HPLC - "*High-Performance Liquid Chromatography*"). O equipamento utilizado opera com detector de índice de refração (RID), da marca Shimadzu, com coluna Hi-Plex H, previamente calibrada com os padrões de celobiose, glicose, xilose e arabinose. A injeção de volume na coluna deve ser de 30  $\mu\text{L}$ , a uma taxa de 0,6  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A temperatura de operação da coluna deve estar entre 80 - 85  $^{\circ}\text{C}$  e a do detector o mais próximo desse valor.

O HPLC é um método de separação de compostos químicos em solução, que utiliza uma metodologia analítica capaz de promover a separação seletiva de espécies químicas diferentes de uma mesma amostra. A separação deve-se às suas estruturas moleculares e/ou grupos funcionais possuírem maior afinidade pela fase móvel (fase líquida) ou estacionária (recheio da coluna - enchimento com pequenas partículas). Como cada espécie química possui uma velocidade de migração específica, é possível separar e analisar cada espécie separadamente. Uma vez que a coluna cromatográfica é finamente dividida, essa análise conta com uma pressurização de algumas centenas de libras por polegada quadrada, a fim de que a vazão de injeção da fase líquida seja satisfatoriamente atingida (SKOOG *et al.*, 2006).

A técnica fornece a concentração mássica, discriminada em  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , de cada açúcar presente no hidrolisado. A soma desses açúcares individuais possibilita o cálculo dos carboidratos totais da fibra. O experimento foi realizado em triplicata.

### **3.1.6. Teor de Aminoácidos**

Os aminoácidos são extrativos vegetais que podem precipitar, como contaminantes, junto com a lignina durante o processo de extração. Para determinação do teor de proteína, foi utilizado um analisador elementar CHNS-O da Thermo Flash EA 1112 Series. Esse equipamento requer cerca de 2 mg para efetuar a análise, fornecendo os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio, constituintes do material. A determinação do teor de aminoácidos na amostra é fornecido multiplicando-se o percentual de nitrogênio obtido pela análise, pelo fator de 6,25 (SLUITER *et al.*, 2008; MOUSAVION e DOHERTY, 2010).

Brunow (2005) alerta que a presença de aminoácidos costuma ser mais frequente em gramíneas. Sendo assim, para uma melhor análise da composição da fibra de piaçava faz-se necessário quantificar os aminoácidos.

Com os teores de umidade, carboidratos, cinzas e aminoácidos, é possível determinar a quantidade total de lignina pura recuperada, como descrito por Sluiter *et al.* (2008).

### **3.1.7. Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX)**

A espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica não destrutiva que possibilita realizar análises qualitativas ou quantitativas, e tem como princípio o fato de que cada elemento químico emitir uma radiação específica quando excitado. Essa excitação pode ocorrer pelo choque direto com partículas aceleradas (elétrons, prótons e íons), ondas eletromagnéticas, fontes radioativas ou pelo processo da radiação proveniente de um tubo de raios-X. Essa excitação se dá pela transferência de energia das partículas incidentes ou da radiação para os elétrons internos dos átomos (por exemplo, camadas K e L) e, conseqüentemente, resulta na ejeção desses mesmos elétrons, criando assim uma vacância. Para estabilizar o átomo, há o preenchimento desses “buracos” por elétrons de outras camadas, e como resultado há um excesso de energia, que pode ser observado pela emissão de raios-X, sendo esses detectados por um equipamento apropriado (AQUINO, 2003; SANTOS, *et al.*, 2013).

Como dito anteriormente, a energia emitida por esses raios-X tem valores específicos para cada elemento químico, sendo possível identificar os elementos presentes na amostra analisada. Além disso, a intensidade dos raios-X emitidos podem ser associadas às respectivas concentrações dos elementos responsáveis por essas emissões (AQUINO, 2003).

A técnica foi realizada com o objetivo de analisar a composição de inorgânicos presentes na fibra de piaçava. A análise foi feita nas cinzas e não nas fibras devido ao

fato dos inorgânicos estarem concentrados nas cinzas. Além disso, a técnica necessita de um material macerado.

A análise por fluorescência de raios-X foi realizada em um equipamento modelo Primini da marca Rigaku.

O ensaio foi feito uma única vez devido a limitação de se utilizar as cinzas da fibra.

### **3.1.8. Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual pode ser observada a perda de massa de uma substância em função do aumento da temperatura. O aquecimento da amostra se dá em uma programação preestabelecida, e em atmosfera controlada. A derivada da curva obtida no TGA, a DTG, também pode ser obtida por esse mesmo método (SOUTO, 2014).

Esse método possibilita descobrir a faixa de temperatura em que a amostra não varia sua massa, apresentando assim uma massa constante para uma determinada variação de temperatura, e a temperatura em que a decomposição da amostra começa a ocorrer. Sendo assim, é possível compreender algumas propriedades do material como: estabilidade térmica e oxidativa; taxa de decomposição térmica; composição; cinética de decomposição; tempo estimado de vida útil; e percentual de voláteis (RODRIGUES e MARCHETTO, 2002).

Foi utilizado um equipamento TGA modelo Pyris 1 da Perkin-Elmer, em atmosfera de nitrogênio. O ensaio foi realizado com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , desde a temperatura ambiente até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O ensaio foi realizado duas vezes.

### 3.1.9. Quantificação de Açúcares Redutores – DNS

A partir do filtrado do método de Klason (item 3.1.5) foi determinado os teores de açúcares redutores totais pelo método DNS, segundo Miller (1959). As concentrações de celulose e hemicelulose foram determinadas conforme a Equação (7) (MAEDA, 2010).

Vale ressaltar que as constantes utilizadas são para o bagaço da cana-de-açúcar. Como não foi encontrado na literatura valores específicos para a piaçava, foi utilizado como base os valores do bagaço devido ambos os materiais serem classificados como gramíneas. Além disso a concentração de glicose (C1) foi obtida pela técnica de HPLC na determinação do teor de carboidratos presentes na fibra.

$$Celulose \left( \% \frac{m}{m} \right) = \frac{0,90}{0,96} \cdot C1 \cdot \frac{v}{m} \cdot \alpha \cdot 100 \quad \text{Equação (7)}$$

Onde,

0,90 = Coeficiente que resulta da relação entre a massa molecular do polímero e do monômero de glicose;

0,96 = Rendimento de sacarificação da celulose a glicose;

C1 = Concentração da glicose (g/L);

v = Volume total da solução de açúcar (L);

m = Massa da amostra seca (g);

$\alpha$  = Diluição da amostra (se houver);

$$Hemicelulose \left( \% \frac{m}{m} \right) = \frac{0,88}{0,93} \cdot (C2 - C1) \cdot \frac{v}{m} \cdot \alpha \cdot 100 \quad \text{Equação (8)}$$

Onde,

0,88 = Coeficiente que resulta da relação entre a massa molecular do polímero e do monômero de glicose;

0,93 = Rendimento de sacarificação da celulose a glicose;

C1 = Concentração da glicose (g/L);

C2 = Concentração de açúcares redutores (g/L);

v = Volume total da solução de açúcar (L);

m = Massa da amostra seca (g);

$\alpha$  = Diluição da amostra (se houver);



## 3.2. EXTRAÇÃO DA LIGNINA

### 3.2.1. Processo Soda

Utilizando como base o estudo feito por Mousavioun e Doherty (2010), foram adicionados 17 g de fibra de piaçava cominiuida e 180 mL de solução 1 M de NaOH a um reator Parr (4848B) de 0,35 L (Figura 15). Quando o reator atingiu uma temperatura de 160 °C, o mesmo foi mantido em operação por 1 h, a uma taxa de rotação de 200 rpm.

As condições de operação utilizadas foram adotadas em caráter exploratório, havendo uma preocupação significativa em não degradar a fibra. Como análise prévia foi feita a análise térmica da fibra. Foi observado que o processo de degradação só ocorre após 160 °C.

**Figura 15. Reator Parr (0,35 L)**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**

Após o término da reação, o meio reacional (licor negro) foi filtrado a vácuo para retirar o material fibroso. Posteriormente o licor negro seguiu para um processo de ajuste de pH com o intuito de precipitar toda a lignina em solução. Ácido fórmico PA. foi lentamente adicionado ao licor negro até se atingir um pH próximo de 5,5. Tradicionalmente se utiliza um ácido inorgânico forte nesse processo de precipitação, como o ácido sulfúrico. A utilização do ácido orgânico se deu com o objetivo de não adicionar heteroátomos não pertencentes à estrutura da lignina. Um exemplo de heteroátomo indesejável é o enxofre. Após atingir esse valor, a solução foi mantida sob agitação constante por 15 min, seguida de novo ajuste de pH, com o mesmo ácido, até atingir o valor de 3,0. A mistura foi então aquecida a 65 °C e mantida sob agitação por 45 min. Em seguida, a mistura foi filtrada a vácuo para separar a lignina e o sólido retido foi lavado abundantemente com água quente acidificada, pH 3,0, até a fase líquida resultante da lavagem apresentar uma coloração clara e sem espuma. A lignina obtida foi seca em estufa a 60 °C por 1 dia.

O critério de ajuste de pH em duas etapas seguiu o procedimento descrito por Mousavioun e Doherty (2010). Os autores afirmam que este procedimento de precipitação da lignina é diferente dos demais encontrados na literatura. O estágio inicial ocorre quando o pH atinge valores próximos a 5,5, gerando assim partículas de lignina de elevada pureza que são deixadas agrupar até tamanhos maiores antes de prosseguir para o segundo estágio de precipitação, onde a proporção de impurezas é maior.

O aquecimento prévio à filtração deve-se ao fato das cadeias alifáticas da estrutura da lignina poderem vir a sofrer oxidação, formando ácidos carboxílicos. Esses atuam como bom dispersante e, conseqüentemente, dificultam o processo de filtração tornando-o lento e inviável. O aquecimento da solução favorece a coagulação e aglomeração da lignina, precipitando-a (DOHERTY, MOUSAVIOUN e FELLOWS, 2011). A lavagem do precipitado com água acidificada quente serve para eliminar as impurezas (aminoácidos e carboidratos) e manter a estrutura no mesmo pH da recuperação, não alterando assim, sua carga superficial.

### 3.2.2. Processo Organossolve

Foram utilizados três solventes diferentes no processo organossolve: etanol, isopropanol e acetona. As condições de operação utilizadas em cada processo foram adotadas em caráter exploratório.

#### 3.2.2.1. Etanol

Utilizando como base o processo Alcell (processo organossolve utilizado a nível piloto), descrito por Hernández (2007), foram adicionados 17 g de fibra de piaçava cominiuida e 180 mL de solução 50 % (v/v) etanol/água a um reator Parr (4848B) de 0,35 L (Figura 15). Quando o reator atingiu uma temperatura de 160 °C, o mesmo foi mantido em operação por 1h a uma taxa de rotação de 200 rpm.

Após o término da reação, o meio reacional foi filtrado a vácuo para retirar o material fibroso. O material retido no papel de filtro foi lavado com uma solução 50 % (v/v) etanol/água, até que o líquido resultante da lavagem apresentasse uma coloração clara, com o intuito de remover toda lignina que ficou absorvida/adsorvida nas fibras. Foi adicionado água ao licor para favorecer a precipitação da lignina pela diluição do licor com água. Segundo Hernández (2007) a diminuição da proporção do solvente orgânico no licor contribui para a redução da solubilidade da lignina e provoca a sua precipitação. A lignina obtida nesse processo é a de maior massa molar.

Logo em seguida, o licor foi evaporado em evaporador rotatório com o objetivo de separar a lignina precipitada da solução água/etanol. A lignina obtida foi seca em estufa a 60 °C por 1 dia e seguiu para análise.

#### 3.2.2.2. Isopropanol

Baseado no trabalho de Wang *et al.* (2017) foram adicionados 17 g de fibra de piaçava cominiuida e 180 mL de solução 70 % (v/v) isopropanol/água a um reator Parr (4848B) de 0,35 L (Figura 15). Quando o reator atingiu uma temperatura de 200 °C, o mesmo foi mantido em operação por 1h a uma taxa de rotação de 200 rpm.

Após o término da reação, o meio reacional foi filtrado a vácuo para retirar o material fibroso. O material retido no papel de filtro foi lavado com uma solução 70 % (v/v) isopropanol/água, até o líquido resultante da lavagem apresentasse uma coloração clara, com o intuito de remover toda lignina que ficou absorvida/adsorvida nas fibras.

Foi adicionado água ao licor para favorecer a precipitação da lignina pela diluição do licor com água.

Logo em seguida, o meio filtrante foi evaporado em evaporador rotatório com o objetivo de separar a lignina da solução água/isopropanol.

### **3.2.2.3. Acetona**

Foram adicionados 17 g de fibra de piaçava cominiuida e 180 mL de solução 50 % (v/v) acetona/água a um reator Parr (4848B) de 0,35 L (Figura 15). Quando o reator atingiu uma temperatura de 200 °C, o mesmo foi mantido em operação por 1h a uma taxa de rotação de 200 rpm.

Após o término da reação, o meio reacional foi filtrado a vácuo para retirar o material fibroso. O material fibroso retido no papel de filtro foi lavado com uma solução 50 % (v/v) acetona/água, até o líquido resultante da lavagem apresentasse uma coloração clara, com o intuito de remover toda lignina que ficou absorvido/adsorvida nas fibras.

Foi adicionado água ao licor para favorecer a precipitação da lignina pela diluição do licor com água.

Logo em seguida, o meio filtrante foi evaporado em evaporador rotatório com o objetivo de separar a lignina da solução água/acetona.

### 3.2.3. Processo de Extração Supercrítico

Utilizando como base o estudo feito por Pimenta (2002) foram adicionados 17 g de fibra de piaçava cominiuida, 180 mL de solução 50 % (v/v) etanol/água e 60 bar de CO<sub>2</sub> a um reator Parr (4836B) de 0,5 L (Figura 16). Quando o reator atingiu temperatura de 160 °C e pressão aproximada de 93 bar, o mesmo foi mantido em operação por 1h a uma taxa de rotação de 300 rpm.

**Figura 16. Reator Parr (0,5 L) Pressurizado**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**

Após o término da reação, o meio reacional foi filtrado a vácuo para retirar o material fibroso. O material retido no papel de filtro foi lavado com uma solução 50 % (v/v) etanol/água até que o líquido resultante da lavagem apresentasse uma coloração clara, com o intuito de remover toda lignina que ficou absorvida/adsorvida nas fibras.

Logo em seguida, o meio filtrante foi evaporado em evaporador rotatório com o objetivo de separar a lignina da solução água/etanol.

### **3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento utilizado para analisar as características microestruturais de um material sólido. Através dele é possível obter informações sobre a morfologia do material. O microscópio eletrônico ao invés de utilizar fótons para aumentar a resolução dos objetos como é feito pelo microscópio óptico, ele emite um feixe de elétrons e assim consegue solucionar a limitação relacionada com a luz branca enfrentada pelo óptico (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, modelo JSM 6460LV e marca Jeol, para avaliação estrutural das fibras de piaçava *in natura* e pós-processos extrativos. Foram utilizados aumentos de 50 a 200 vezes.

### **3.4. CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA**

#### **3.4.1. Análise Termogravimétrica em Nitrogênio (TGA)**

Aproximadamente 5 mg de amostra foram submetidos ao TGA como descrito no subitem 3.1.8. Assim, a análise foi realizada em atmosfera inerte, garantindo o estudo do comportamento pirolítico da lignina. A análise forneceu as temperaturas em que ocorreram as degradações da estrutura da lignina.

O ensaio foi realizado com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , desde a temperatura ambiente até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **3.4.2. Análise Espectrométrica na Região do Infravermelho (IV)**

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica muito utilizada na análise orgânica de produtos naturais, ou oriundos de sínteses e transformações orgânicas. É um tipo de espectroscopia por absorção na região do número de onda de  $14.290$  até  $200\text{ cm}^{-1}$  em que, quando a molécula recebe radiação eletromagnética com a mesma energia (frequência) de uma de suas ligações químicas, a radiação emitida pela

fonte é absorvida (LOPES e FASCIO, 2004; SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2005; SOUTO, 2014).

Com objetivo de realizar a análise da lignina da fibra de piaçava foi utilizada a técnica de refletância total atenuada (*Attenuated Total Reflectance* - ATR). Essa técnica é um acessório acoplado ao equipamento que permite leitura de materiais na forma de pó. O pó da lignina foi macerado previamente para melhorar a leitura do material. O ensaio foi realizado adicionando-se uma pequena quantidade da amostra sobre a superfície de diamante do probe de ATR. A análise foi realizada com 100 varreduras, a uma resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , em um Nicolet 6700 FT-IR, da *Thermo Scientific*.

### **3.4.3. Análise Espectrométrica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

#### **3.4.3.1. RMN de Alto Campo**

Na técnica de RMN as amostras são submetidas a campos magnéticos fortes e são irradiadas por radiofrequências com valores que dependem do núcleo do átomo estudado ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ). Com o espectrograma fornecido pela técnica de RMN é possível ter uma ideia das vizinhanças e dos arranjos relativos dos átomos (MARABEZI, 2009).

As ligninas são substâncias de elevada massa molar e formam soluções viscosas. A baixa mobilidade das moléculas oferece resistência na obtenção de um bom sinal em técnicas de RMN. Seus espectros apresentam bandas bem largas e de difícil identificação. A RMN de  $^1\text{H}$  tem sua vantagem sobre as demais técnicas no estudo da lignina por permitir o cálculo, a partir do espectro obtido, do número total de hidrogênios ligados aos núcleos aromáticos e cadeias alifáticas. A técnica permite também estimar o número de hidrogênios hidroxílicos aromáticos, alifáticos e metoxílicos (PILO-VELOSO, 1993; SALIBA, RODRIGUEZ, *et al.*, 2001).

No estudo da estrutura das ligninas os núcleos mais utilizados são os de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ . No espectro de  $^1\text{H}$  podem ser encontrados quatro áreas largas de absorção. No campo mais baixo pode ser encontrado um sinal para os hidrogênios aromáticos e

olefínicos. Próximo de 4 ppm, pode ser encontrado um segundo sinal para prótons metoxílicos. Já entre 2,0 e 2,2 ppm, podem existir dois sinais para os prótons acetilas fenólicos e alcoólicos (QUINELATO, 2016).

A tabela 5 mostra oito regiões conhecidas do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de ligninas.

**Tabela 5. Atribuição dos sinais de hidrogênio em oito regiões do espectro de RMN  $^1\text{H}$  de ligninas**

Região	$\delta$	Tipo de hidrogênio responsável pelo sinal
1	8,00 - 11,50	Carboxílico e aldeídico
2	6,28 - 8,00	Aromáticos e vinílicos
3	5,74 - 6,28	$\beta$ -vinílico e benzílicos
4	5,18 - 5,74	Benzílico
5	2,50 - 5,18	Metoxílicos e muitos outros hidrogênios ligados à cadeia $\text{C}_3$ , que podem ser $\alpha, \beta$ e $\gamma$
6	2,10 - 2,50	Acetoxílicos aromáticos
7	1,58 - 2,10	Acetoxílicos difáticos e acetocílicos aromáticos orto à ligação bifenólica
8	0,38 - 1,53	Alifáticos altamente blindados

**Fonte: MORAIS (1992).**

Com o objetivo de identificar nas amostras de lignina de piaçava a presença de grupos carbônicos característicos das ligninas encontradas na literatura, as amostras de lignina foram submetidas à análise de RMN em um Bruker Avance III 400. Para essa análise, a amostra foi previamente dissolvida em dimetilsulfóxido hexadeuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ) e posteriormente submetida a análise.

#### 3.4.3.2. RMN de Baixo Campo – Relaxometria

A técnica de RMN de baixo campo difere da de alto campo pela resolução das medidas do equipamento e pela sensibilidade. Podem ser considerados equipamentos de baixo campo aqueles no qual a intensidade de  $B_0$  (campo magnético) não ultrapassa 1 T (RENZO, 2009).



Além da técnica de baixa resolução possuir um baixo custo de utilização e manutenção, ela permite a utilização de amostras em diferentes estados físicos. O problema da falta de homogeneidade da amostra enfrentado pelo RMN de alto campo é resolvido no RMN de baixo campo ao se medir o volume da amostra ao invés da superfície. Outra vantagem dessa técnica é o fato de ser uma técnica não destrutiva e não invasiva, não necessitando assim de um pré-tratamento nas amostras (RENZO, 2009).

A relaxometria é um tipo de espectroscopia magnética nuclear (RMN) que permite a caracterização de materiais sólidos e heterogêneos. Essa técnica permite avaliar materiais poliméricos e obter informações sobre a relação existente entre a estrutura, organização e propriedades dessas macromoléculas (TAVARES, *et al.*, 2016).

Quando um material possui baixa solubilidade em diferentes tipos de solventes e é de origem natural, como por exemplo a lignina, compreender a relação entre a morfologia e propriedades do material é de extremo interesse (TAVARES, *et al.*, 2016).

Através do estudo de tempos de relaxação por baixo campo (também conhecido como relaxometria) é possível obter informações qualitativas e quantitativas sobre a morfologia, rigidez, homogeneidade e contribuição de diferentes fases (RODRIGUES e CUCINELLI).

**Tabela 6. Informações Obtidas Pela Técnica de Relaxometria**

<b>T1 (T<sub>1</sub>H)</b>	<b>T2 (T<sub>2</sub>H)</b>
Cristalinidade	Cristalinidade
Reticulação	Reticulação
Intercalação / Esfoliação	Teor de água em matrizes sólidas
Dispersão / Interação da nanocarga	Estabilidade de emulsões
Plastificação	Teor de petróleo em rochas / porosidades
Degradação / Despolimerização	Teor de óleo em sementes
Estudo sobre a Tg	Quantificação de fases sólidas e líquidas em geral
Energia de Ativação	

**Fonte: RODRIGUES e MARCHETTO (2002).**

A análise foi feita em equipamento MARAN Ultra 0,54 T (23,4 MHz para <sup>1</sup>H).

#### 3.4.4. Análise Espectrométrica na Região do Ultravioleta (UV)

A técnica de espectroscopia na região do ultravioleta (UV) pode ser aplicada em análises qualitativas ou quantitativas de ligninas em solução. É uma técnica que possibilita caracterizar tanto as propriedades das moléculas quanto as mudanças na sua estrutura. A faixa de comprimento de onda do UV se encontra entre 100 e 400 nm e todo composto químico que seja capaz de absorver radiação nessa faixa de comprimento de onda, pode ser detectado pelo equipamento (SOUTO, 2014).

Marabezi (2009) alerta que “A localização e intensidade do máximo de absorção dependem do tipo de lignina, das modificações químicas ocorridas durante os processos de isolamento e do solvente utilizado nas medidas fotométricas”. Mesmo sabendo das possíveis diferenças existentes nos espectrogramas de UV de diferentes ligninas, pode-se esperar que um espectrograma de lignina possua um máximo de absorção em aproximadamente 280 nm e outro na faixa entre 200 e 208 nm. Além disso, compostos que apresentam grupos fenólicos não condensados em sua estrutura possuem um ombro em 230 nm.

A análise espectrométrica da lignina foi realizada na faixa de 200 a 400 nm no aparelho UV-1800 Shimadzu. Foi utilizada a metodologia proposta por Mohamad *et al.* (2004), onde 5 mg de lignina foram dissolvidos em 10 mL de solução 90 % (v/v) de dioxano-água. Dessa amostra, retirou-se uma alíquota de 1 mL e diluiu-se em 25 mL de uma solução 50 % (v/v) de dioxano-água. As análises foram feitas em triplicata.

#### 3.4.5. Análise Elementar (CHNS)

Comumente, a análise elementar tem sido empregada para avaliar a presença de enxofre e nitrogênio na estrutura da lignina. Além de fornecer a fórmula estrutural média da lignina, ela também pode ser uma técnica viável para avaliação da presença de polissacarídeos residuais (MARABEZI, 2009). O método, descrito por Marabezi (2009), consiste no prévio conhecimento do percentual de carbono das subunidades que compõem a lignina: 57,9 % para o siringil, 60,9 % para o guaiacil e 63,2 % para o p-hidroxifenil. O percentual de carbono para o polissacarídeo é de cerca de 44 %. Dessa

forma, se a análise elementar da estrutura da lignina fornecer um valor inferior ao limitado pelo percentual de carbono dado pelas subunidades, segundo a autora, isso sugere a presença de carboidratos na amostra. De acordo com Marabezi (2009), há uma participação ponderal do carboidrato influenciando o percentual de carbono da lignina.

Foram analisados cerca de 2 mg das ligninas em um analisador elementar CHNS-O da Thermo Flash EA 1112 Series, para quantificação percentual de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre da amostra.

Essa metodologia foi utilizada com o intuito de verificar possíveis contaminações com aminoácidos (teor de nitrogênio).

#### **3.4.6. Análise Cromatográfica de Permeação em Gel (GPC)**

A análise cromatográfica de permeação em gel (GPC - *Gel Permeation Chromatography*) é um método muito utilizado quando se desejam obter informações sobre a massa molar e sua distribuição, em uma amostra. É comumente empregado no fracionamento da lignina e sua metodologia se baseia na exclusão por tamanho, onde moléculas menores, menor massa, difundem por um caminho médio maior, na coluna empacotada, eluindo mais lentamente. (MARABEZI, 2009).

A massa molar média em número ( $M_n$ ) e a massa molar média em massa ( $M_w$ ) podem ser obtidos da curva de distribuição da massa molar. O valor da polidispersividade é dado pela razão entre  $M_w$  e  $M_n$  (SOUTO, 2014).

Existem dois grandes problemas que podem inviabilizar o uso de técnicas cromatográficas para a determinação da massa molar média da lignina: A baixa solubilidade da lignina em solventes orgânicos prejudica a correta obtenção dos resultados e, além disso, a possibilidade das moléculas da lignina adsorverem na fase estacionária da coluna também pode comprometer a análise (GOSSELIN, ABÄCHERLI, *et al.*, 2004).

As amostras foram pesadas em tubos de ensaios, em balança analítica de precisão, com posterior solubilização das mesmas em tetrahydrofurano, grau HPLC, da marca Tedia, na concentração de 2,0 mg/ml. As amostras foram deixadas solubilizando por no

mínimo 24 horas; posteriormente foram filtradas em filtros de PTFE de 0,20  $\mu\text{l}$  e transferidas para frascos de 1,5 ml. Um volume de 200  $\mu\text{l}$  das amostras foram injetados no equipamento de GPC, a vazão de 1 ml/min. O equipamento utilizado é da marca Viscotek, modelo GPC MAX VE 2011, equipado com detector refratométrico (modelo VE 3580) e um conjunto de três colunas lineares da Shodex, modelos 805L (uma das colunas) e 804L (as demais colunas). As análises foram realizadas à temperatura de 40°C, utilizando tetrahidrofurano como fase móvel. Cabe ressaltar que, o equipamento é foi calibrado a partir de injeções de padrões de poliestireno (PS), na faixa de 266 a 1.850.000  $\text{g}\cdot\text{gmol}^{-1}$ .

#### **3.4.7. Análise Cromatográfica Líquida de Alta Performance (HPLC)**

Para caracterização dos carboidratos presentes na estrutura da lignina, foi feita a determinação da lignina de Klason, como descrito no subitem 3.1.4. O hidrolisado de lignina de Klason (fase líquida), já com seu pH ajustado entre 5-6 com carbonato de cálcio (subitem 3.1.5), foi submetido a uma coluna de HPLC.

## Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da etapa de caracterização da fibra de piaçava, dos processos de extração utilizados e das ligninas obtidas.

### 4.1.- PIAÇAVA

Primeiramente a fibra de piaçava foi classificada quanto aos teores de umidade, extrativos, cinzas, lignina, aminoácidos e carboidratos. Dentre essas análises, a de maior interesse é sobre o percentual de lignina contida na fibra. Na literatura podem ser encontrados diferentes valores para esse percentual, Tabela 7.

**Tabela 7. Composição química da fibra de piaçava (valores encontrados na literatura)**

Lignina (%)	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Referência
48,40	-	31,60	D'ALMEIDA (2006)
45,00	25,80	28,60	SCHUCHARD (1995)
45,00	29,00	29,00	CORDEIRO (2011)
43,10	3,40	52,20	MIRANDA (2015)
50,70	9,30	28,00	FONSECA (2018)
45,00	11,00	29,00	YOUNG (1997)
48,38	10,54	31,62	AQUINO (2003)

**Fonte: Adaptado de CORDEIRO, GOUVEIA e AMICO (2011); YOUNG (1997); AQUINO (2003); D'ALMEIDA, AQUINO e MONTEIRO (2006); SCHUCHARDT, BIANCHI (1995); MIRANDA (2015); FONSECA (2018).**

Na Tabela 8 estão apresentados alguns dos resultados da etapa de caracterização da fibra de piaçava. Ela sintetiza os resultados obtidos das subseções 3.1.1-3.1.6. Como esperado a fibra de piaçava apresentou um elevado teor de lignina, 50,55%. Esse valor é superior à média dos valores relatados na literatura, mas dentro do esperado. Esse resultado contribui para uma possível explicação sobre a elevada rigidez e impermeabilidade apresentadas por essa fibra.

**Tabela 8. Composição química da fibra de piaçava**

<b>Frações</b>	<b>Fibra de Piaçava</b>
Umidade (%)	8,80 ± 0,13
Extrativos (%)	3,96 ± 0,88
Cinzas (%)	2,65 ± 0,12
Lignina (%)	50,55 ± 0,01
Proteínas (%)	5,38
Carboidratos (%)	34,86 ± 0,00
Celulose (%)	26,89 ± 0,26
Hemicelulose (%)	4,39 ± 0,60

**Fonte: Elaborado pelo autor.**

Fonseca e colaboradores (2018) em seu trabalho sobre as fibras de palmeiras da Amazônia relataram um percentual de lignina para a fibra de piaçava de 50,70 %, sendo esse resultado próximo com o encontrado no presente trabalho. Vale destacar, que entre as cinco fibras de palmeiras estudadas por Fonseca *et al.* (2018), a fibra de piaçava apresentou um teor de lignina de, aproximadamente, 3 a 13 vezes superior às demais fibras. Conseqüentemente, a fibra de piaçava apresentou teores de celulose e hemicelulose inferiores as demais fibras do estudo.

As fibras de piaçava apresentam um elevado potencial de utilização como fonte de energia renovável, possível fonte de compostos fenólicos naturais e adesivos. Isso se deve ao seu elevado teor de lignina. Contudo, a lignina fornece ao tecido vegetal fibras individuais com uma elevada resistência a compressão, endurecendo a parede celular das fibras lignocelulósicas para proteger os carboidratos de danos físicos e químicos. Logo, nos processos de polpação da fibra, será necessário uma maior quantidade de substâncias químicas para isolar a celulose, aumentando assim consideravelmente os custos do processo de isolamento (FONSECA, *et al.*, 2018).

Os teores de hemicelulose (4,39 %) e celulose (26,89 %) encontrados pra fibra de piaçava nesse estudo estão próximos dos resultados relatados por Young (1997), Aquino (2003), Fonseca *et al.* (2018), e podem ser observados na Tabela 8.

Já os teores de extrativos (3,96 %), cinzas (2,65 %) e umidade (8,80 %) encontrados nesse estudo ficaram distantes dos relatados na literatura. As referidas obras da Tabela 7 não se preocuparam em avaliar combinadamente os teores de cinzas,

extrativos, umidade, carboidratos e aminoácidos presentes junto a hemicelulose, celulose e lignina. A falta de dados na literatura limita uma análise comparativa mais aprofundada.

Schuchardt (1995) e Aquino (2003) encontraram valores de cinzas entre 0,7-0,8 %, enquanto o obtido nesse estudo foi de 2,65 %. Essa diferença possivelmente pode estar atribuída ao tipo de solo utilizado para o plantio do vegetal. Os teores de cinzas, mesmo estando presentes em menores proporções na fibra, são responsáveis por importantes funções metabólicas. Classificado como o resíduo inorgânico remanescente após a completa destruição da matriz orgânica de um vegetal, normalmente as cinzas são compostas pelos minerais presentes na amostra. Os cátions e os ânions são importantes para o crescimento e desenvolvimento do vegetal. Os mais encontrados em fibras lignocelulósicas são: cálcio; manganês; potássio; magnésio; sulfatos; carbonato; fosfatos e silicatos (AVELAR, 2008).

Schuchardt (1995) e Fonseca (2018) encontraram valores de extrativos de 0,7 e 12,1 % respectivamente, enquanto o obtido no estudo foi 3,96 %. Todo composto que possa ser extraído de materiais lignocelulósicos pela utilização de solventes polares e/ou apolares, e que não seja um componente estrutural da parede celular dos vegetais, pode ser definido como um extrativo. Apesar do valor obtido ficar dentro da ampla faixa obtida pelos dois autores, essa diferença entre os valores pode estar atribuída ao tratamento inicial dado a fibra. O tratamento inicial dado nesse estudo foi uma lavagem com água e sabão neutro, o que pode ter resultado numa remoção inicial de compostos que seriam considerados como extrativos.

Schuchardt (1995) caracterizou a fibra de piaçava como contendo 14 % de umidade. Outros estudos não caracterizaram diretamente o teor de umidade presente nas fibras, mas através de análises termogravimétricas consideraram que a perda inicial de massa até uma temperatura de aquecimento de 120 °C seria resultado de umidade presente nas fibras. O valor obtido nesse estudo, de 8,8 % de umidade, está descrito na literatura, e sofre influência direta das condições de armazenamento da fibra.

O teor de carboidratos presentes na fibra foi medido através da cromatografia utilizando-se a técnica do HPLC. Os carboidratos analisados foram a celobiose, glicose, xilose, galactose e arabinose. A soma dos resultados de cada açúcar forneceu o total de

carboidratos na amostra (Tabela 8). Conhecidas as massas iniciais de amostragem do recuperado submetidas ao método de Klason e a massa de cada carboidrato, determina-se o percentual total de carboidratos nas amostras.

#### 4.1.1. Análise Elementar (CHNS)

A análise elementar permitiu identificar os elementos químicos constituintes da fibra de piaçava e a sua proporção. Na Tabela 9 encontra-se a composição química elementar da fibra de piaçava obtida neste estudo. Como pode-se observar na Tabela 10, os valores encontrados são próximos aos relatados por Avelar (2008) e Schuchardt (1995).

**Tabela 9. Composição química elementar da fibra de piaçava**

<b>Frações</b>	<b>Fibra de Piaçava</b>
Carbono (%)	50,94
Hidrogênio (%)	7,42
Nitrogênio (%)	0,86
Enxofre (%)	0,15

**Fonte: Elaborado pelo autor.**

O elevado teor de carbono na fibra de piaçava pode ser explicado pela proporção de lignina existente na fibra, maior que 50%. A lignina é formada por um alto percentual de carbonos em sua estrutura (percentual de carbono das subunidades da lignina: 57,9% para o siringil, 60,9% para o guaiacil e 63,2% para o p-hidroxifenil), sugerindo assim a possibilidade de se utilizar a lignina de piaçava como um possível recurso para produção de fibras de carbono, por exemplo (MARABEZI, 2009).



**Tabela 10. Composição química elementar da fibra de piaçava reportada na literatura**

Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Referência
54,5	5,84	0,52	SCHUCHARD (1995)
47,95	5,11	0,65	AVELAR (2008)

**Fonte: Adaptado de SCHUCHARDT *et al.*, (1995); AVELAR (2008).**

Além disso, com base nos resultados obtidos nessa análise sobre a proporção de nitrogênio presente na fibra de piaçava, foi possível calcular o teor de aminoácidos presentes junto à amostra. Os aminoácidos são extrativos vegetais que podem precipitar, como contaminantes, com a lignina. Por isso, foi importante realizar essa análise para poder estimar a proporção de lignina existente na fibra de piaçava. Dessa forma, o cálculo para a determinação utilizou o percentual de nitrogênio quantificado pelo método, multiplicado pelo fator de 6,25. Esse valor é utilizado porque se considera que a porcentagem de nitrogênio presente em um aminoácido é de 26 %. Contudo, vale ressaltar que esse cálculo não reproduz um valor real, mas sim uma aproximação. Visto que não se pode afirmar que o percentual de nitrogênio total se dá apenas pela presença de aminoácidos. O percentual de nitrogênio na fibra de piaçava pode ser observado na Tabela 9.

#### 4.1.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X foi feita nas cinzas da fibra de piaçava para caracterizar os inorgânicos presentes na fibra. As fibras foram previamente calcinadas em mufla a 600 °C por três horas e posteriormente seguiram para a análise, onde 0,75 g de cinzas foram misturadas a 2,25 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (branco da análise). Na Tabela 11 estão representados os dados obtidos na análise.

Na Tabela 11 foi utilizado uma escala de preenchimento de barras apenas para facilitar a visualização dos óxidos que se encontram em maior proporção na fibra. As barras encontram-se normalizadas em relação ao óxido de maior percentual (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Como pode-se perceber, quatro dos óxidos totais ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ) são responsáveis por mais de 50 % da composição das cinzas (53,44 %).

Tabela 11. Composição das cinzas da fibra de piaçava

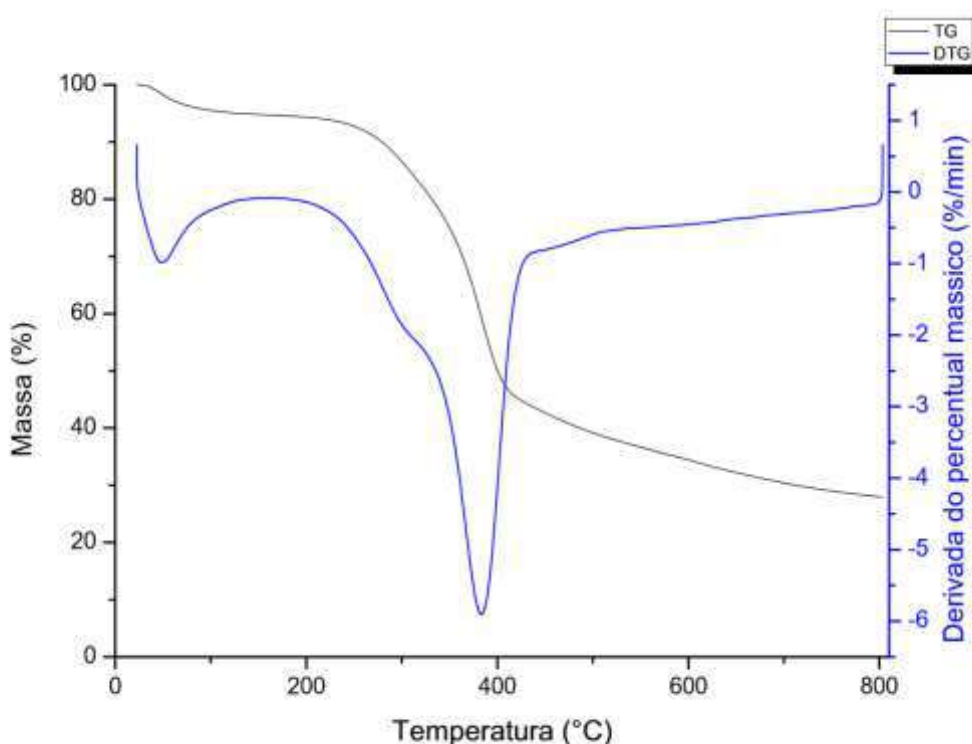
Frações	Cinzas
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,90%
SiO <sub>2</sub>	4,52%
SO <sub>3</sub>	0,34%
K <sub>2</sub> O	0,30%
CaO	3,68%
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35%
TiO <sub>2</sub>	3,19%
MnO	3,00%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,06%
NiO	0,65%
CuO	0,60%
ZnO	2,60%
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26%
Br	0,20%
Rb <sub>2</sub> O	0,23%
SrO	1,67%
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17%
ZrO <sub>2</sub>	0,54%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14%
RuO <sub>2</sub>	1,25%
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,85%
PdO	11,62%
Ag <sub>2</sub> O	1,64%
SnO <sub>2</sub>	4,63%
I	4,53%
BaO	2,17%
CeO <sub>2</sub>	3,38%
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,03%
ReO <sub>2</sub>	4,93%
PbO	0,56%

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 4.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise térmica da fibra de piaçava pode ser observada na Figura 17. O eixo das ordenadas fornece o percentual de perda mássica e o eixo das abscissas a temperatura da amostra.

**Figura 17. Análise térmica da fibra de piaçava**



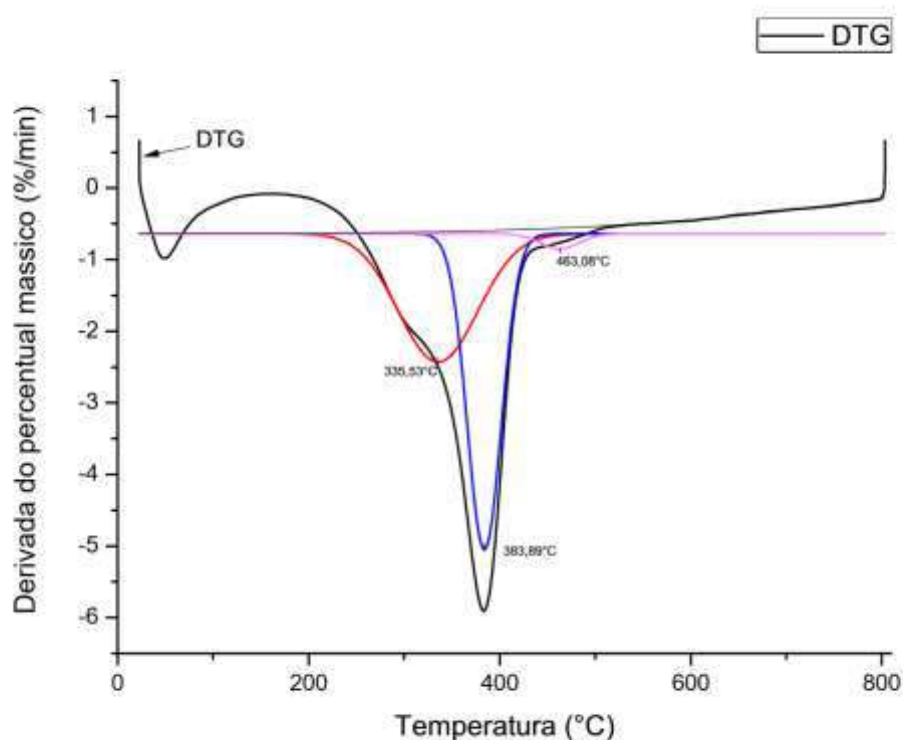
**Fonte: Elaborado pelo autor.**

Pode-se observar que houve uma pequena perda de massa, 5,23 %, na faixa desde a temperatura ambiente até a temperatura de 130°C. Essa perda inicial de massa pode ser atribuída a umidade da fibra, pois esse valor é próximo ao obtido na análise do teor de umidade e semelhante ao relatado na literatura por d'Almeida *et al.* (2006).

Pela análise da curva da termogravimetria (TG) a fibra sugere apresentar, além do estágio inicial relatado, apenas mais um único estágio de decomposição. Contudo, olhando a derivada da termogravimetria (DTG) pode-se observar um pico máximo a quase 400 °C, indicando a máxima velocidade de decomposição da fibra, e um outro

pouco definido, muitas vezes chamado de “ombro” por alguns autores, a 330 °C. Com o intuito de melhor observar a análise foi feita a deconvolução da curva da DTG (Figura 18), que revelou a presença de mais três estágios de decomposição. A deconvolução é uma ferramenta muito utilizada para desmembrar sinais que se sobrepõem. No presente trabalho ela foi realizada com o auxílio do software Origin<sup>®</sup>, utilizando-se uma deconvolução Gaussiana com 5 pontos. O ajuste da curva obtido forneceu um  $R^2$  de 0,998.

**Figura 18. Deconvolução da curva da DTG**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**

A fibra apresentou três estágios de degradação térmica. O primeiro estágio de degradação ocorreu entre a faixa de temperaturas correspondente a 216,5 °C e 458 °C, com uma velocidade máxima de degradação em 335,53 °C e uma perda de massa de 41,9 %. Já o segundo estágio, ocorreu entre 323,5 °C e 449 °C, apresentando uma velocidade máxima de degradação em 383,89 °C, com uma perda percentual de massa equivalente a 33,7 %. O terceiro estágio ocorreu entre as temperaturas de 416,5 °C e 510 °C, com uma perda de massa de 8,46 % e uma velocidade máxima de degradação

em 463,08 °C. Após a temperatura de 510 °C, o material seguiu degradando até 800 °C, a uma taxa de degradação quase que contínua, como se observa pela DTG da Figura 17, onde a derivada manteve-se próxima de 0 %/min. Essa degradação totalizou uma perda de 10,7 % de massa. Na temperatura de 800 °C houve um resíduo mássico de 27,98 %. A fibra apresentou velocidade máxima de degradação em 383,89 °C.

O cálculo do percentual de degradação dos eventos simultâneos foi realizado pelo cálculo das áreas das curvas de deconvolução. O procedimento adotado consistiu em subtrair de 100 % os eventos de perda de umidade inicial (5,23 %) e perda de massa final de 510 - 800 °C (10,7 %), a fim de o percentual correspondente representar a perda mássica relativa aos três eventos simultâneos (84,07 %). Com a ajuda do recurso do software Origin®, determinou-se a área das curvas obtidas na deconvolução. A soma das áreas das três curvas foi igualada ao percentual correspondente aos três eventos simultâneos (84,07 %). De posse do conhecimento da área de cada curva da deconvolução, determinou-se o percentual da referida curva, em relação à área total, obtendo-se assim o percentual mássico responsável por cada evento.

## 4.2.- PROCESSOS EXTRATIVOS

Apenas o processo soda forneceu lignina suficiente para a sua caracterização por diferentes métodos.

O processo organossolve com etanol foi o único dentre os três estudados que também realizou a extração da lignina. Contudo o rendimento foi mínimo (Figura 19), o que não permitiu prosseguir com as etapas de caracterização.

**Figura 19. Lignina organossolve de etanol**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**

O processo supercrítico não realizou a extração da lignina.

### 4.2.1. Processo Soda

Após o término da reação, o meio reacional foi filtrado a vácuo para retirar o material fibroso. Posteriormente o licor negro obtido (Figura 20) seguiu para um processo de ajuste de pH com o intuito de precipitar toda a lignina em solução.

**Figura 20. Lixiviado alcalino de lignina**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**

A lignina obtida (Figura 21) foi seca em estufa a 60 °C por 1 dia e seguiu para as análises de caracterização.

**Figura 21. Lignina do processo soda**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**



Para quantificar o rendimento extrativo do processo soda foi feita a análise do teor de lignina de Klason na fibra após o processo de extração, como descrito no subitem 3.1.4. O percentual de lignina presente na fibra após extração foi de  $32,19 \pm 0,75$  %.

Com intuito de mensurar o percentual de lignina extraída da fibra, subtraiu-se o percentual de lignina Klason da fibra *in natura* (50,55 %) do percentual da lignina Klason após a extração do processo (32,19 %). Com isso, o percentual de extração teórico da lignina foi de 18,36 %, em relação à massa inicial de fibra de piaçava. Esse valor corresponde a um rendimento extrativo teórico de 36,32 % em base de lignina.

### **4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

O intuito de realizar essa análise foi observar como os processos extrativos modificaram a estrutura da fibra. Os microgramas obtidos foram anexados no APÊNDICE 1 do presente trabalho.

Pela análise de microscopia eletrônica da fibra de piaçava antes e depois dos processos extrativos (APÊNDICE 1) pode-se observar que o ataque dos solventes orgânicos à fibra foi apenas superficial, indicando que não houve a impregnação do solvente pelos interstícios da fibra.

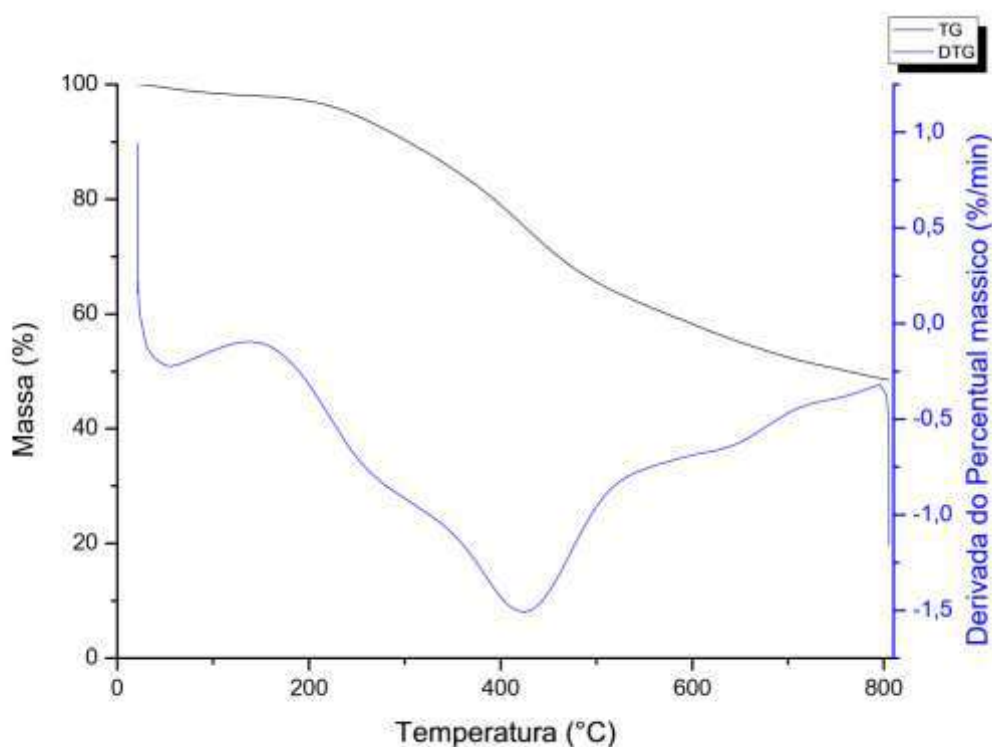
A micrografia para o processo soda revela que o processo foi, dentre os estudados, o que mais causou alterações na estrutura da fibra (APÊNDICE 1). Contudo, pode-se observar que foi apenas superficial.

## 4.4.- CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA

### 4.4.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

O gráfico da Figura 22 mostra a análise térmica da lignina extraída da fibra de piaçava pelo processo soda.

**Figura 22. Análise térmica da lignina**



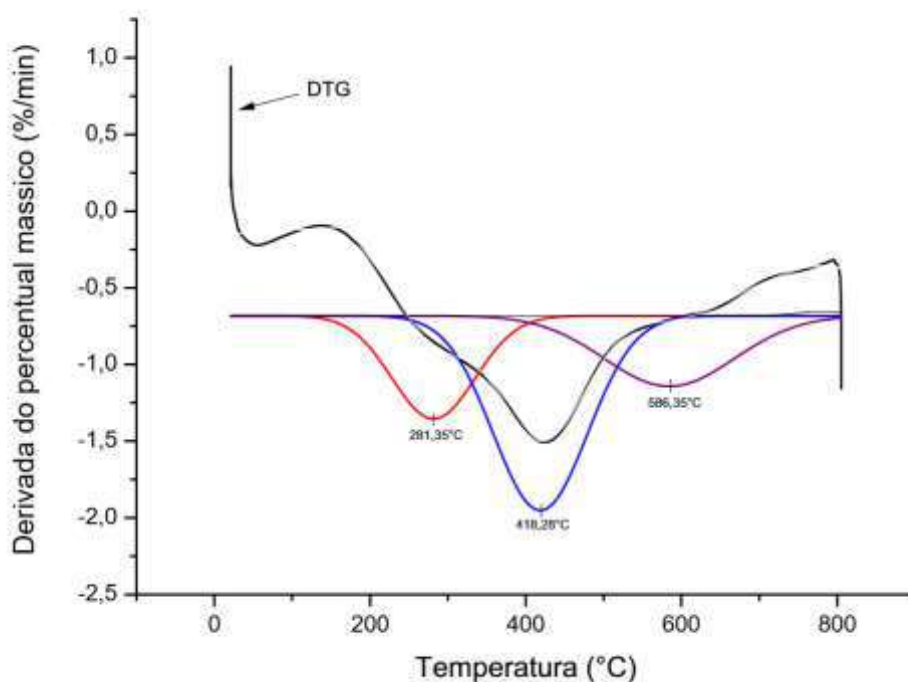
**Fonte: Elaborado pelo autor.**

A lignina apresentou uma perda de 1,97 % de massa da temperatura ambiente até 130 °C, referente à umidade adsorvida em sua superfície. Souto (2014) encontrou valor semelhante de umidade para a lignina do bagaço da cana de açúcar.

Com o auxílio da curva da DTG pode-se observar que a lignina apresentou uma máxima velocidade de decomposição próximo a 420 °C e alguns eventos não bem definidos. Com o intuito de melhorar a visualização dos eventos foi feita a deconvolução da curva da DTG (Figura 23). Pode-se então observar três estágios de

decomposição. A deconvolução dos eventos térmicos foi obtida com a ajuda do software Origin<sup>®</sup>, utilizando-se o método Gaussiano com 5 pontos. O ajuste da curva obtido forneceu um  $R^2$  de 0,997.

**Figura 23. Deconvolução da curva da DTG da lignina**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**

O primeiro estágio de decomposição ocorreu entre 125 °C e 435 °C, com uma perda de massa de 26,07 % e máxima velocidade de decomposição em 281,35 °C. Já o segundo estágio apresentou uma perda de 40,88 % em massa e ocorreu entre as temperaturas de 220 °C e 615 °C, sendo a máxima velocidade de degradação em 418,28 °C. O terceiro estágio de decomposição ocorreu entre 370 °C e 800 °C e foi responsável pela perda percentual em massa de 31,89 %, tendo uma máxima velocidade de decomposição em 586,35 °C.

O cálculo percentual dos eventos simultâneos foi obtido com o cálculo das áreas das curvas, realizados com auxílio do Origin<sup>®</sup>. O procedimento empregado subtraiu de 100 %, a perda mássica inicial correspondente à umidade (1,97 %). A área das três curvas que se sobrepõem corresponderam a essa massa residual (98,03 %). De posse da

área de cada curva que compõe a sobreposição dos eventos, determinou-se a correspondência mássica de cada evento.

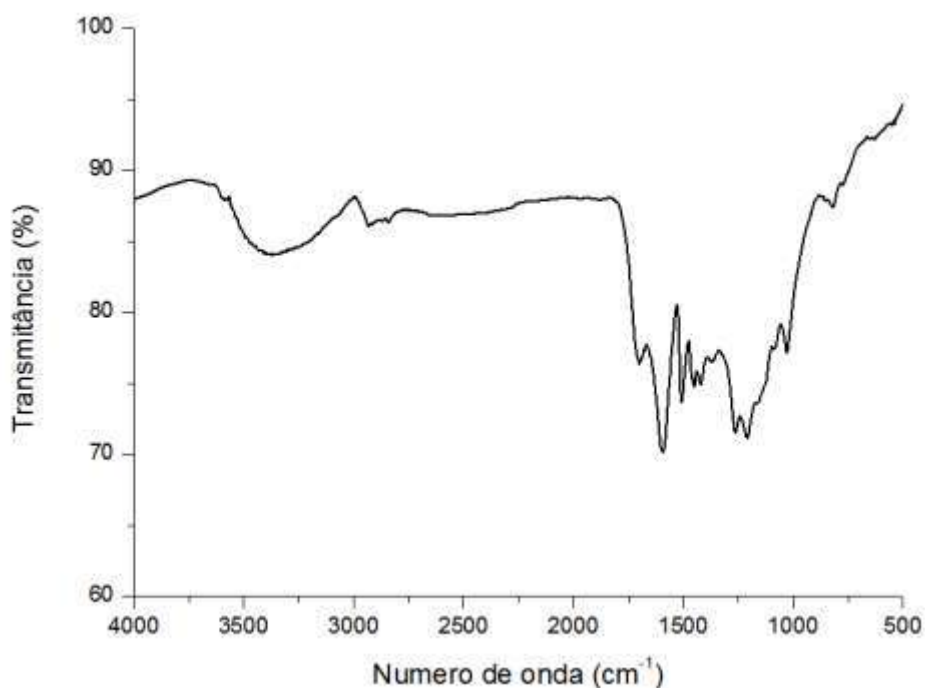
A máxima velocidade de decomposição da lignina ocorreu a 418,28 °C e o resíduo observado à 800 °C foi de 48,67 %.

#### 4.4.2. Análise Espectrométrica na Região do Infravermelho (IV)

O IV é uma técnica robusta para avaliação qualitativa da estrutura da lignina. Porém, sua análise quantitativa é bastante complexa.

O espectrograma da lignina de soda obtido pode ser observado na Figura 24.

**Figura 24. Espectrograma de IV da lignina**

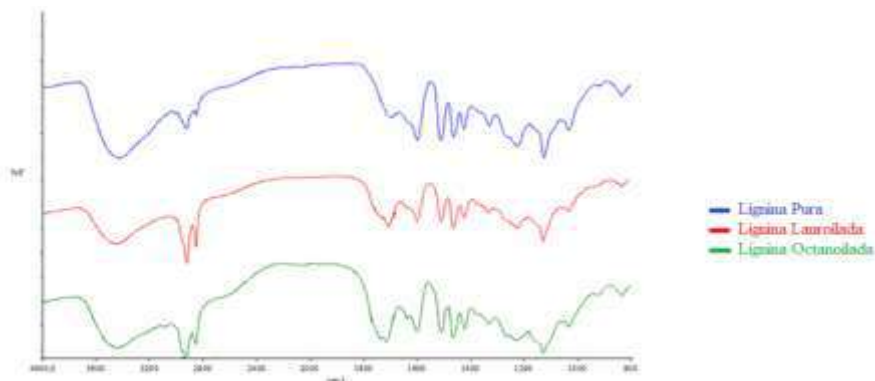


**Fonte: Elaborado pelo autor.**

O espectrograma obtido mostra semelhança quando comparado com outro espectrograma de lignina de outra fonte vegetal (bagaço de cana-de-açúcar) (Figura 25).

Destaca-se que não há muitas referências espectroscópicas de lignina de piaçava para efeitos comparativos.

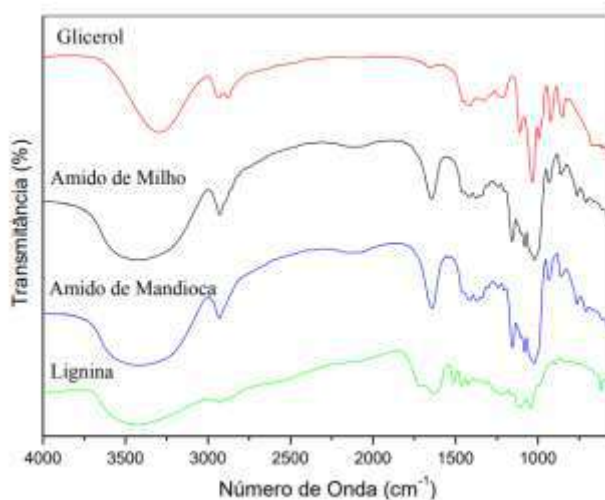
**Figura 25. Exemplo de um espectrograma típico de lignina**



**Fonte: Souto (2014).**

Apesar da análise de TGA revelar a presença de apenas 2 % de umidade na amostra, esse pequeno percentual pode contribuir com o intenso sinal do grupamento hidroxila em  $3366,6\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, nota-se um sinal muito sutil na região em torno de  $2930\text{ cm}^{-1}$ , característico dos grupos metílicos e metilênicos. Esse sinal geralmente é bem definido nas análises espectroscópicas de IV de lignina (Figura 25). Contudo Miranda *et al.* (2014) obtiveram esse mesmo sinal de baixa intensidade para lignina de piaçava, indicando assim uma característica desse tipo de lignina (Figura 26).

**Figura 26. Espectrograma da lignina de piaçava relatado na literatura**



**Fonte: MIRANDA, *et al.* (2014).**

Podem ser observadas três bandas características do esqueleto aromático da lignina em torno de 1592, 1507 e 1421  $\text{cm}^{-1}$ . Pode ser observado um sinal próximo a 1266  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído à vibração do anel do anel guaiacílico (HOAREUA, TRINDADE, *et al.*, 2004). Era esperado um sinal em 1330  $\text{cm}^{-1}$ , característico de siringila, contudo foi observado um fraco sinal em 1372  $\text{cm}^{-1}$ , indicando um possível deslocamento do sinal. Foi observado um sinal em 817  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuído a presença de p-hidroxifenila (SOUTO, 2014). As três subunidades citadas (guaiacil, siringil e p-hidroxifenil) são constituintes da macromolécula da lignina, e são imprescindíveis para a sua formação.

Um sinal em 1700  $\text{cm}^{-1}$  pode ser observado. Souto (2014) traz em seu trabalho um alerta para a possibilidade de sinais entre 1700 e 1750  $\text{cm}^{-1}$  indicarem a presença de polissacarídeos junto à amostra. Essa hipótese pôde ser confirmada pela análise do percentual de carboidratos presentes na estrutura da lignina através da técnica de HPLC. Como o sinal foi de baixa intensidade, sugere que o percentual de carboidratos na lignina, caso exista, seja um valor bem baixo.

As atribuições dos picos encontrados na Figura 31 podem ser observados na Tabela 12.

**Tabela 12. Atribuições do IV da Lignina**

Atribuição	Lignina ( $\text{cm}^{-1}$ )
Estiramento de O-H	3366.6
Estiramento de C-H dos grupos metílicos e metilênicos	2934.2
	2837.7
Aldeído conjugado e ácidos carboxílicos	1699.9
Vibração do anel aromático em associação com C=O	1591.9
Vibração de anel aromático	1506.6
Deformação de C-H assimétrica em $-\text{CH}_3$ e $\text{CH}_2-$	1453.1
Vibração de anel aromático combinado com deformação C-H no plano	1420.8
Vibração do anel siringílico com contribuição de estiramento C=O e de estruturas condensadas	1372.6
vibração do anel do anel guaiacílico	1265.6
Vibração do anel guaiacílico com contribuição de estiramento de C-O e C-C em associação com estiramento de C=O	1206.7
Deformação C-H no plano, típica de siringila	1083.8
Deformação de C-O de álcool primário, éteres alifáticos e CH em anel aromático	1026.9
Deformação de C-H fora do plano dos H de p-hidroxifenila	816.7

**Fonte: Elaborado pelo autor.**

#### 4.4.3. Análise espectrométrica de ressonância magnética nuclear (RMN)

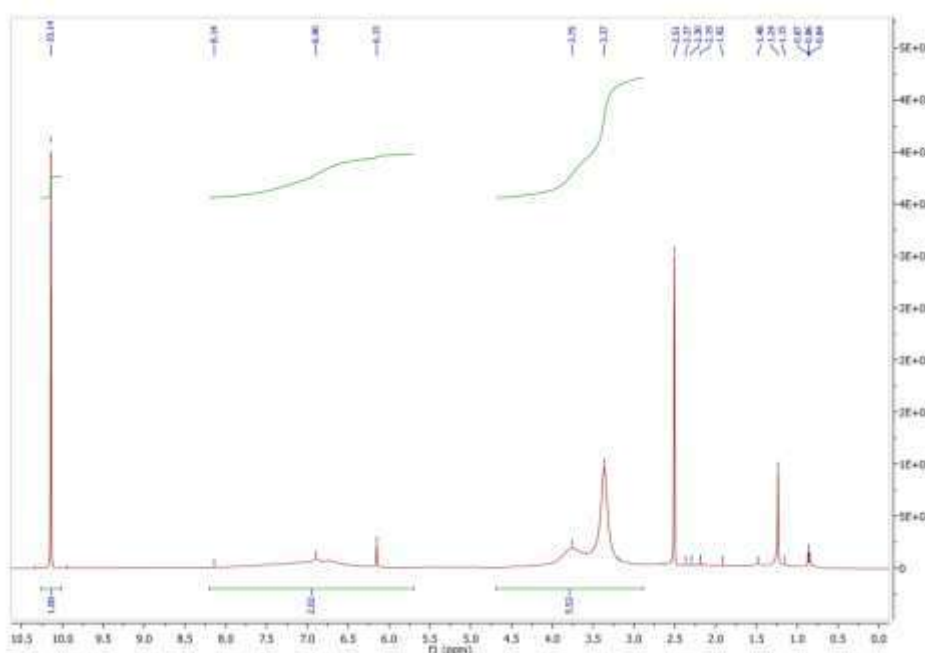
Devido à dificuldade de solubilização da lignina no solvente da análise, não foi possível realizar a análise de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Uma das justificativas possíveis relaciona-se com a baixa mobilidade das moléculas, oferecendo resistência na obtenção de um bom sinal em técnicas de RMN (SALIBA, RODRIGUEZ, *et al.*, 2001). Outra justificativa está relacionada a relação sinal/ruído da análise. Para suprir essa relação em análises de lignina, necessita-se uma solubilização de alta massa de lignina no solvente, a fim de concentrá-la na solução. Isso torna-se inviável, uma vez que a lignina é pouco solúvel em solventes orgânicos.

A solubilização da lignina em DMSO- $d_6$  não foi total, porém foi suficiente para obtenção de sinal na RMN de  $^1\text{H}$ .

##### 4.4.3.1. RMN de $^1\text{H}$

A análise espectrométrica de ressonância magnética nuclear (RMN) de próton da lignina está representada na Figura 27.

**Figura 27. Espectrograma de RMN de  $^1\text{H}$  da Lignina**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**

Pode-se observar um fraco sinal em 8,14 ppm que sugere a presença de grupos carboxílicos e aldeídos. O sinal em 6,90 ppm indicou a presença de grupos aromáticos e vinílicos. Os sinais mais claros em 3,75 e 3,37 ppm indicaram a presença de metilas e metoxílas ligadas a estrutura da lignina. O forte sinal encontrado em 2,51 ppm é referente ao solvente DMSO-d<sub>6</sub>. Os sinais entre 1,92 e 2,37 ppm indicam a presença grupos acetoxílicos e acetocíclicos. Já os sinais entre 0,84 e 1,48 ppm indicam presença de alifáticos presentes na estrutura da lignina.

Na Tabela 13 estão representados os sinais de hidrogênio do espectro de RMN <sup>1</sup>H da lignina obtidos. Como pode-se observar dentre as oito regiões descritas na literatura como possíveis sinais para a lignina, só não foi possível observar sinais referentes a presença de grupamentos benzílicos.

**Tabela 13. Atribuições dos sinais de hidrogênio do espectro de RMN <sup>1</sup>H da lignina**

Região	Sinal (ppm)	Tipo de hidrogênio responsável pelo sinal
1	8,14	Carboxílico e aldeídico
2	6,90	Aromáticos e vinílicos
3	6,15	β-vinílico e benzílicos
4	-	Benzílico
5	3,75 3,37	Metoxílicos e muitos outros hidrogênios ligados à cadeia C3, que podem ser α,β e γ
6	2,37 2,30	Acetoxílicos aromáticos
7	1,92	Acetoxílicos difáticos e acetocíclicos aromáticos orto à ligação bifenílica
8	1,48 1,24 1,15 0,87 0,86 0,84	Alifáticos altamente blindados

**Fonte: Elaborado pelo autor.**



#### 4.4.3.2. Relaxometria

O tempo de relaxação ( $T_1H$ ) para a piaçava (PIA), a lignina obtida (LIG) e a fibra de piaçava pós processo soda (SOD) pode ser observado na Tabela 14.

**Tabela 14. Tempo de Relaxação ( $T_1H$ )**

Amostra	$T_1H$ (ms) ajuste monoexponencial
PIA	81,6
LIG	9,38
SOD	45

**Fonte: Elaborado pelo autor.**

A partir dos valores de  $T_1H$  obtidos, pode-se observar que a amostra PIA apresentou o maior tempo de relaxação, seguido pela SOD e LIG. A tendência de comportamento das amostras, devido a dinâmica molecular resultante da organização de seus constituintes, sugere um comportamento independente para as amostras.

Como era esperado, a fibra de piaçava (PIA) foi a que apresentou maior  $T_1H$ . Isso se justifica por ser o material mais rígido e sólido, constituído da estruturação do seu complexo lignocelulósico, somado aos materiais inorgânicos. Após o tratamento de remoção da lignina (SOD), observou-se uma redução de cerca de 45 % do tempo de relaxação em relação a fibra (PIA). Resultado esse coerente com o tratamento de remoção da lignina do complexo lignocelulósico. Uma vez que a macromolécula é responsável pela sustentação vegetal, sua ausência resulta numa significativa redução da rigidez da fibra, tornando-a mais maleável/flexível.

No entanto, a lignina (LIG) apresentou um tempo de relaxação abaixo do esperado, 9,38 ms. Esse valor é 8,7 vezes menor que o valor obtido para a amostra de PIA. Era de se esperar que se valor fosse mais alto, devido a sua função estrutural na fibra. Um possível explicação para o resultado obtido se baseia na propriedade de que a lignina pós processo extrativo sofre modificações em sua estrutura tornando-se diferente da sua forma natural. Sendo assim, após o processo extrativo, a lignina possivelmente

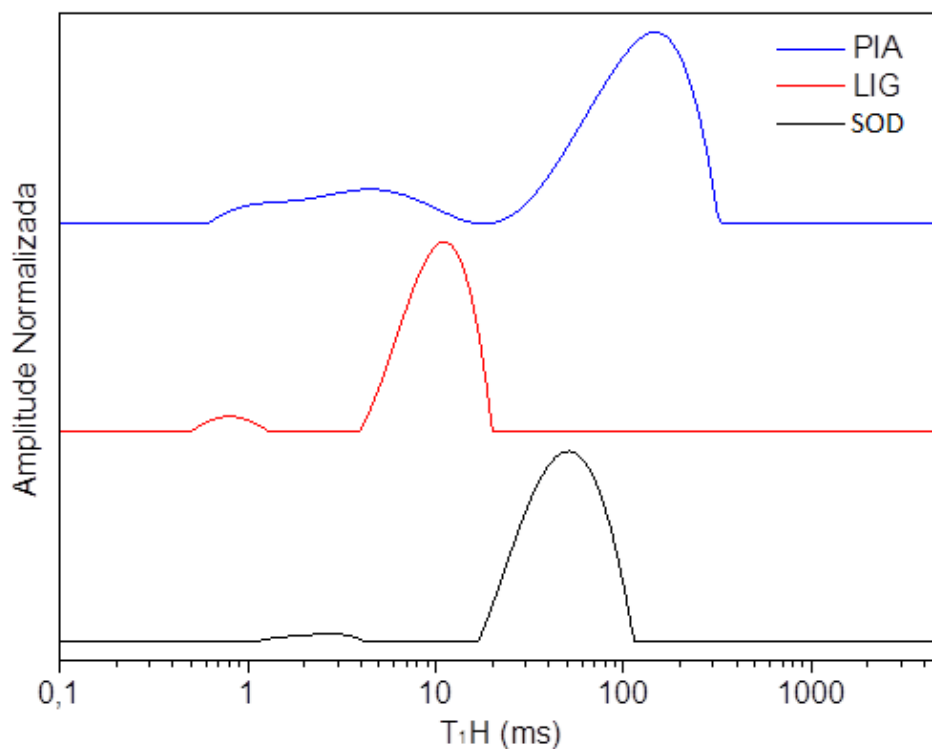
sofreu um rearranjo molecular tornando-a menos rígida, estruturalmente. O baixo valor obtido para  $T_1H$  sugere que a estrutura obtida possui baixa condensação.

Seria interessante, como forma de validar a hipótese sugerida, a realização de uma RMN de  $^{13}C$ . Contudo, devido à proporção de lignina utilizada para maximizar a relação sinal/ruído exigir uma massa de amostra muito elevada para solubilizar na solução, não é possível realizar a técnica. Uma alternativa a esse empecilho seria a utilização de RMN de sólido.

Na Figura 28 pode ser observada a curva de distribuição de domínios de  $T_1H$  (relaxação longitudinal) para as amostras PIA, LIG e SOD.

A curva do domínio de tempo de todas as amostras apresentaram dois valores de relaxação ( $T_1H$ ). O primeiro pode ser atribuído a presença de água. Apesar de todas as amostras terem sido previamente secas em estufa e preservadas em dessecador até a realização da análise, as mesmas apresentaram umidade. Esse resultado foi observado através das análises de TGA. O segundo domínio corresponde à estrutura principal da amostra. A amostra PIA apresentou uma maior abertura da curva de domínio, indicando uma maior heterogeneidade da sua estrutura. Já a amostra SOD revelou uma redução na abertura da curva de domínio, sugerindo uma maior homogeneidade em sua estrutura. Isso se deve à remoção de lignina e extrativos, após o processo soda.

**Figura 28. Curva de Distribuição de Domínios de  $T_1H$**

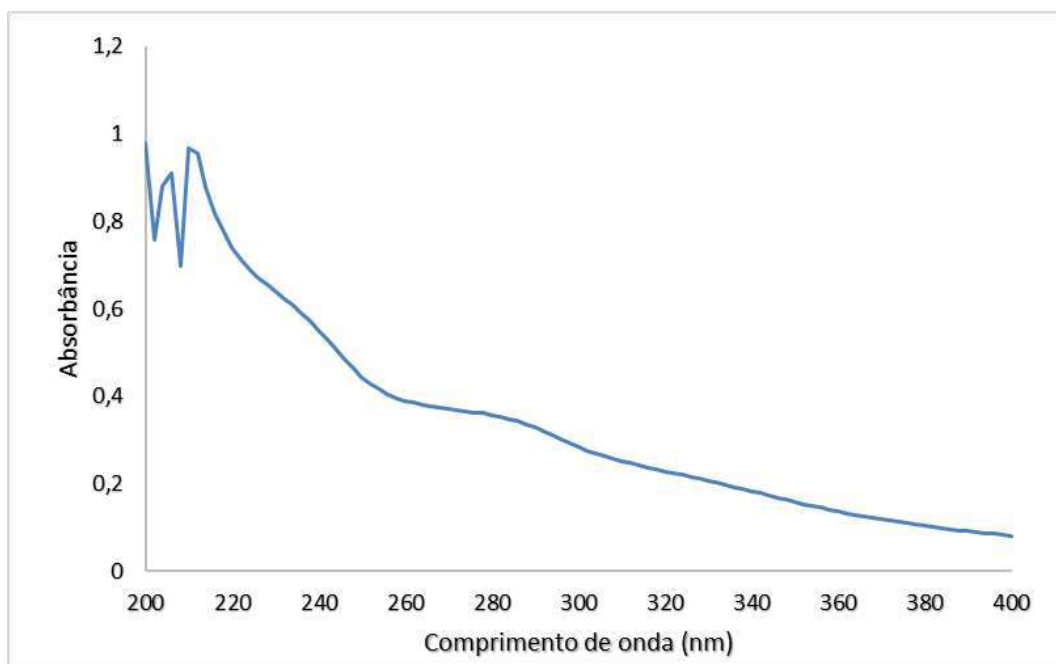


**Fonte: Elaborado pelo autor.**

#### 4.4.4. Análise Espectrométrica na Região do Ultravioleta (UV)

Por apresentar uma estrutura aromática, a espectroscopia de UV-Vis se torna uma análise interessante para se utilizar em ligninas. Como cada constituinte fenólico apresenta uma absorvância específica, a técnica costuma ser utilizada para identificar as possíveis composições da lignina (MARABEZI, 2009; YUAN, HE, *et al.*, 2009).

A Figura 29 apresenta o espectrograma da lignina obtido.

**Figura 29. Espectro de UV-Vis da Lignina**

**Fonte: Elaborado pelo autor.**

A instabilidade inicial na faixa de 212 – 200 nm pode ser atribuída a absorção do dioxano. Alguns autores defendem que essa instabilidade pode acontecer a partir de 240 nm devido a possibilidade de ocorrer a absorção do solvente - *cutoff* (MOHAMAD IBRAHIM, CHUAH e WAN ROSLI, 2004; HOAREUA, TRINDADE, *et al.*, 2004).

Pode-se observar um pequeno evento na região de 282 nm característico de grupos fenólicos não condensados. O aumento da intensidade no intervalo entre 250-240 nm também está relacionado aos grupos fenólicos da lignina. Para comprimentos de onda inferiores a 240 nm, foram desconsiderados os eventos por estarem propensos a sofrer influência do dioxano na análise.

#### 4.4.5. Análise Elementar (CHNS)

A análise elementar da lignina de piaçava pode ser observada na Tabela 15.

**Tabela 15. Análise Elementar da Lignina**

Frações	Lignina
Carbono (%)	60,5 ± 0,1
Hidrogênio (%)	4,7 ± 0,0
Nitrogênio (%)	1,0 ± 0,0
Enxofre (%)	< 0,3 ± 0,0

**Fonte: Elaborado pelo autor.**

Como esperado a lignina apresentou um elevado teor de carbono, 60,5 %.

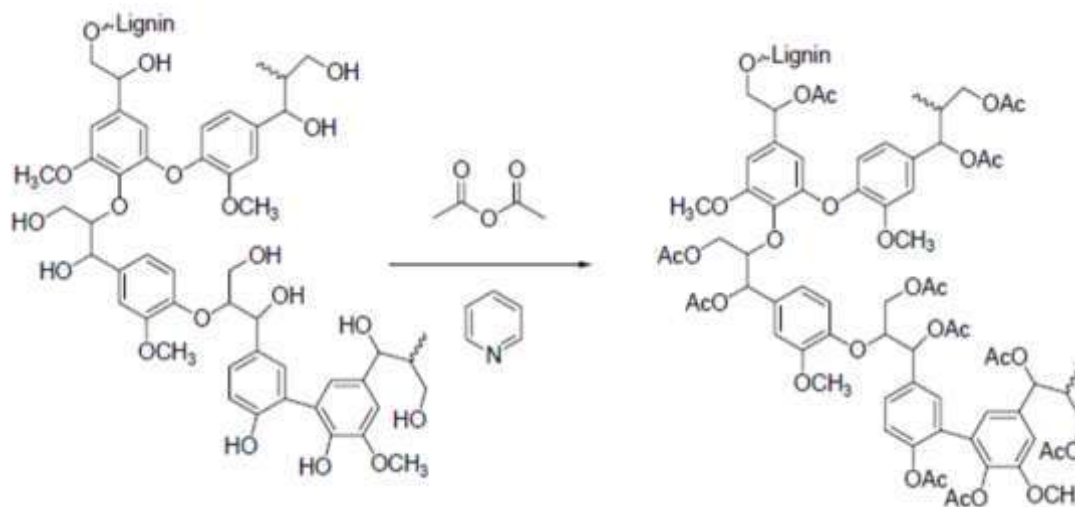
Não era esperado que a lignina apresentasse um teor de nitrogênio tão elevado. Contudo, nessa quantidade, possivelmente esse valor indica a existência de contaminantes, aminoácidos, que podem ter precipitado junto da lignina no processo de extração. Na fibra de piaçava os aminoácidos, possivelmente, estão associados à estrutura da lignina (DIEHL *et al.*, 2014). Na fibra, o teor de aminoácidos era correspondente a toda estrutura do material lignocelulósico, estando "diluído". Já na lignina essa fração de aminoácidos ligados à sua estrutura vão estar concentrados, pois a referência passa a ser apenas a lignina. Utilizando o mesmo critério do item 3.1.6, o teor correspondente de aminoácidos presentes na estrutura da lignina é de 6,25 %.

O enxofre da amostra não encontrava-se na faixa de detecção do equipamento, estando inferior a 0,3 %. Como a lignina não foi precipitada com ácido sulfúrico, porém com ácido fórmico, é esperado que esse valor realmente seja pouco significativo.

#### 4.4.6. Análise Cromatográfica de Permeação em Gel (GPC)

O método foi utilizado para determinar a massa molar da lignina. Como a lignina apresentou baixa solubilidade nos solventes orgânicos, hexafluoroisopropanol (HFIP) e tetrahidrofurano (THF), não foi possível realizar a análise. Houve então a necessidade de acetilar a lignina com o intuito de aumentar a sua solubilidade e possibilitar a sua injeção na coluna cromatográfica. Apesar de muitos autores na literatura realizarem esse procedimento, esse não é um procedimento que fornece o real valor da massa molar média da lignina. Ao realizar a acetilação ocorrem mudanças na estrutura da lignina, onde novos grupos estão sendo adicionados a mesma (grupos acetil), obtendo uma massa molar média diferente da qual seria obtida se a lignina fosse analisada pura. A reação de esterificação da lignina com anidrido acético e piridina como catalisador pode ser observada na Figura 30.

**Figura 30. Reação de Acetilação (esterificação) da Lignina**



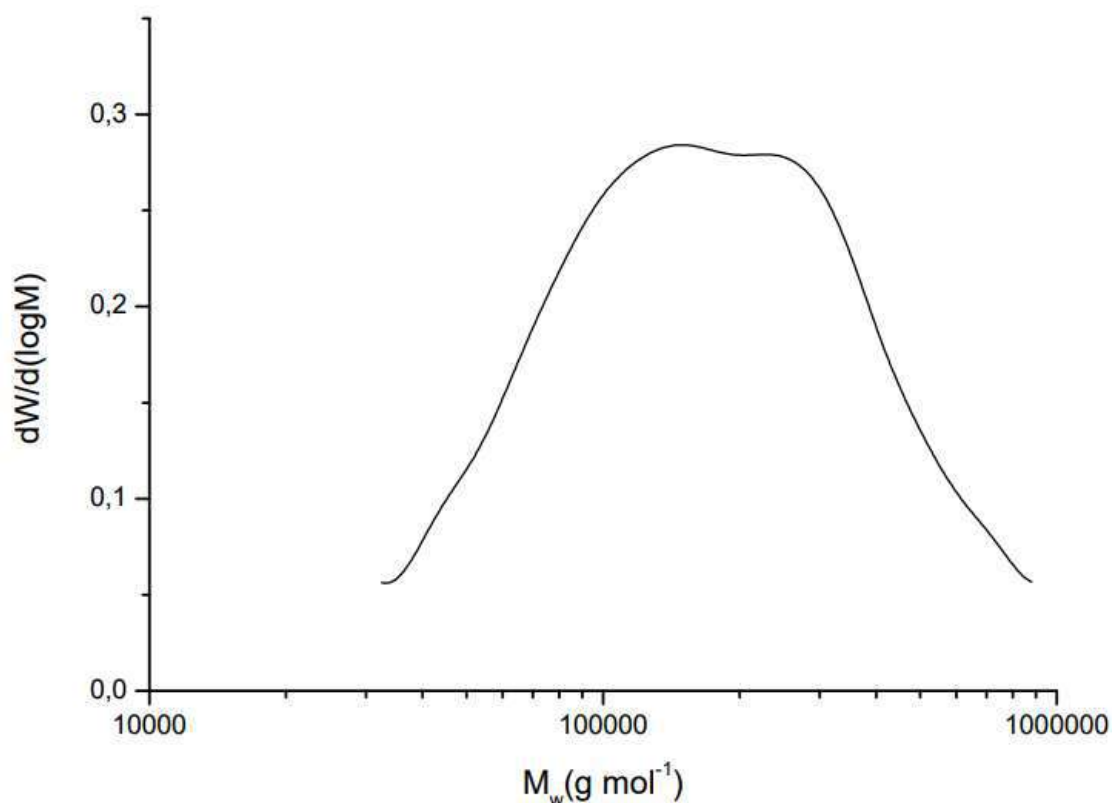
**Fonte: (RAGAUSKAS, 20--?)**

O procedimento de acetilação da lignina foi feito segundo o trabalho realizado por Adler, Brunow e Lundquist (1987). Aproximadamente 180 mg de lignina foram dissolvidas em uma mistura de 50 % (v/v) de anidrido acético e piridina (catalisador). Após 24 h, a temperatura ambiente, foi adicionado etanol em excesso (30 ml) à solução. Posteriormente, a solução foi rotoevaporada para permitir a remoção dos solventes. A

operação de adição de etanol seguida de rotoevaporação foi repetida cinco vezes com o objetivo de remover o ácido acético e a piridina residuais na amostra.

A lignina acetilada foi solubilizada em THF por 24 h e injetada no GPC. O cromatograma da lignina pode ser observado na Figura 31.

**Figura 31. Cromatograma da Lignina**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**

A lignina apresentou uma massa molar média em massa ( $M_w$ ) de 223.200  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e uma massa molar média em número ( $M_n$ ) de 128.700  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A polidispersividade da lignina foi de 1,73.

De acordo com Vishtal e Kraslawski (2011), a massa molar média ( $M_w$ ) da lignina Kraft está compreendida entre 2.000 - 200.000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . De acordo com os mesmos autores, a lignina soda apresenta valores de  $M_w$  entre 1.000 - 15.000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Com isso concluí-se que apesar da lignina ser proveniente de processo soda ela possui uma massa molar média superior ao esperado para ligninas de Kraft. Deve-se destacar que o resultado obtido foi oriundo da lignina modificada pela acetilação. Ainda, vale ressaltar que não foram encontradas referências sobre a massa molecular de lignina obtida da fibra de piaçava para efeitos comparativos. No entanto, o valor de  $M_w$  obtido no presente trabalho apresenta uma lignina de elevada massa molar.

A baixa polidispersividade indica que a macromolécula obtida é composta majoritariamente por estruturas homogêneas, isto é, há poucos fragmentos de massas molares diferentes.

#### **4.4.7. Análise Cromatográfica Líquida de Alta Performance (HPLC)**

A técnica de HPLC foi utilizada com o objetivo de quantificar os carboidratos presentes na estrutura da lignina. A técnica revelou a presença de 0,43 % de carboidratos na estrutura da lignina. Esse resultado mostra-se bastante coerente, uma vez que o processo soda é bastante seletivo para extração de lignina, preservando a celulose e hemicelulose. O valor encontrado denota traços de possíveis carboidratos ligados covalentemente com a lignina.



## Capítulo 5 – CONCLUSÃO

O presente trabalho teve por objetivo extrair e caracterizar a lignina proveniente da fibra de piaçava. Foram utilizados três tipos de processos extrativos distintos: soda, organossolve e supercrítico.

Dentre os processos estudados o único que possibilitou extrair a lignina de piaçava, em quantidade suficiente para a sua caracterização foi o processo soda. O processo soda apresentou um rendimento extrativo de quase 40 %. Como nesse primeiro momento não foram exploradas diferentes condições de reação, novos estudos podem ser realizados para melhorar esse rendimento.

Vale ressaltar que o processo organossolve com etanol possibilitou a extração da lignina em baixas quantidades, havendo assim um potencial a ser explorado nesse tipo de processo. Já os demais processos não demonstraram eficiência nas condições exploradas.

A lignina obtida apresentou uma termogravimetria com quatro estágios de degradação. O primeiro de umidade desde a temperatura ambiente até 130 °C. Um segundo na faixa de 125 - 435 °C; o terceiro na faixa de 220 - 615 °C; e o quarto de 370 - 800 °C. A máxima velocidade de decomposição da lignina ocorreu em 428,18 °C.

O espectrograma de infravermelho apresentou picos característicos da lignina assinalando a preservação da sua estrutura. Foi observado que a lignina de piaçava apresenta sinais de baixa intensidade para os grupos metílicos e metilênicos. Enquanto demais tipos de lignina, por exemplo, bagaço de cana, têm sinais bem definidos para esses mesmos grupos.

A análise espectrométrica de ressonância magnética de  $^{13}\text{C}$  não pode ser realizada, pois o material não foi devidamente solubilizado no solvente da análise. Contudo foi possível realizar a RMN de  $^1\text{H}$ , de maneira qualitativa. Os sinais obtidos no espectrograma foram típicos de estrutura de lignina. Ressalta-se que apesar da análise ter sido procedida de forma quantitativa, ela deve ser admitida como qualitativa. A não

solubilização total da amostra no solvente compromete a sua utilização de forma quantitativa.

A relaxometria revelou que a extração da lignina reduz o tempo de relaxação da fibra ( $T_1H$ ), indicando um aumento da mobilidade da estrutura. A redução foi de cerca de 45 %. A técnica também revelou que a lignina apresenta um baixo tempo de relaxação (8,7 vezes menor que a da fibra de piaçava), sugerindo uma alta mobilidade da macromolécula (baixa condensação da cadeia).

A análise espectrométrica na região do UV indicou a presença de grupos fenólicos não condensados (282 nm) e de grupos fenólicos na região entre 250-240 nm.

A análise elementar apresentou um percentual de carbono na lignina de 60,5 %, esperado para esse tipo de material. Apresentou ainda um teor de nitrogênio de 1 %. Esse resultado sugere a presença de 6,25 % aminoácidos ligados a estrutura da macromolécula. O teor de enxofre encontrou-se abaixo da faixa de detecção do equipamento.

A cromatografia de permeação em gel (GPC) indicou uma lignina com alta massa molar (da ordem de  $2 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Esse resultado revela que a lignina obtida apresenta valor superior ao relatado na literatura para lignina de Kraft. Foi obtido também, através dessa análise um valor de polidispersividade correspondente a 1,73. Valor esse que indica baixo fracionamento da estrutura.

A cromatografia de HPLC mostrou que a lignina contém 0,43 % de carboidratos junto à sua estrutura.

Um dos maiores desafios encontrados nesse trabalho foi o de caracterizar a lignina obtida pelas técnicas de RMN e GPC. A baixa solubilização da lignina nos solventes próprios de cada análise limitou a completa caracterização da lignina. Com isso, foi feito um teste de solubilidade em diferentes solventes, mostrando a dificuldade de solubilizar a macromolécula (APENDICE 2). O teste revelou que a lignina apresentou uma solubilidade parcial nos solventes DMF e DMSO (polares apróticos). Em THF (*border line*), houve uma solubilização muito baixa da macromolécula. Em HFIP (polar prótico) a solubilização foi inferior a de THF. Já para o hexano (apolar) não

houve solubilização. Isso levou a conclusão de que a lignina possui um caráter mais polar.

A lignina de piaçava apresentou características particulares e únicas quando comparada aos diferentes tipos de lignina conhecidos. Com uma elevada massa molar e boa mobilidade seria interessante estudar a sua aplicação em fibras de carbono por exemplo.

Como relatado, o mercado estimado para a lignina no ano de 2025 é de 913,1 milhões de dólares. Além disso, o número de documentos registrados em torno da lignina apresentou um crescimento exponencial ao longo dos anos, revelando assim que é um assunto em crescente interesse.

Espera-se que esse trabalho seja utilizado como material auxiliar para novas pesquisas sobre a lignina de piaçava. Visto que na literatura não foi possível encontrar informações sobre esse tipo de lignina, revelando assim o caráter pioneiro dessa pesquisa.

Como próximos passos para esse trabalho, destaca-se o interesse em melhorar o rendimento extrativo da lignina de piaçava pelo processo soda; estudar diferentes condições operacionais para o processo organossolve e supercrítico; utilizar novos processos extrativos; comparar os diferentes tipos de lignina obtidos; estudar a possibilidade de transformar a lignina de piaçava em fibra de carbono.

## Capítulo 6 – BIBLIOGRAFIA

ADLER, E.; BRUNOW, G.; LUNDQUIST, K. Investigation of the Acid-Catalysed Alkylation of Lignins by Means of NMR Spectroscopic Methods. **Holzforschung**, v. 41, n. 4, p. 199 - 207, 1987.

ANDREUCCETTI, M. T. **Caracterização do licor negro de eucalipto na etapa de evaporação e correlação de suas propriedades**. Universidade Estadual de Campinas - Dissertação de Mestrado. [S.l.]. 2010.

AQUINO, R. C. M. P. **Desenvolvimento de compósitos de fibras de piaçava da espécie *Attalea funifera* mart e matriz de poliéster**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF. CAMPOS DOS GOITACAZES - RJ, p. 61-62. 2003. (Tese de Doutorado).

AVELAR, F. F. **Utilização de fibras de piaçava (*Attalea funifera*) na preparação de carvões ativos**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Lavras. Lavras - MG. 2008.

AWAL, A.; SAIN, M. Characterization of Soda Hardwood Lignin and the Formation of Lignin Fibers by Melt Spinning. **Journal of applied polymer science**, p. 2765-2771, 2013.

BROSSE, N.; MOHAMAD IBRAHIM, M. N.; RAHIM, A. A. Biomass to bioethanol: initiatives of the future for lignin. **ISRN Materials Science**, v. 2011, 2011.

BROZELL, J. J. et al. Solvent fractionation of renewable woody feedstocks: Organosolv generation of biorefinery process streams for the production of biobased chemicals. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 4197–4208, Out 2011.

BRUNOW, G. Methods to reveal the structure of lignin. **Biopolymers online**, v. Cap. 3, p. 90-107, 2005.

CARDOSO, M.; OLIVEIRA, É. D.; PASSOS, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquor and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. **Fuel**, v. 88, p. 756-763, Novembro 2009.

CASALI, B. L. CEPLAC - A piaçaveira desponta como cultura de destaque na economia da região sul da bahia. **Comissão Executiva do Plano da Lavoura**, 20-? Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/piacava.htm>>. Acesso em: 05 maio 2018.

CHEN, M. **Commercial viability analysis of lignin based carbon fibre**. Dissertação de mestrado. Simon Fraser University. [S.l.]. 2014.

CORDEIRO, N.; GOUVEIA, A. G. O.; AMICO, S. C. Natural fibers characterization by inverse gas chromatography. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 110-117, 2011.

D'ALMEIDA, J. R. M.; AQUINO, R. C. M. P.; MONEIRO, S. N. Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, p. 1473–1479, 2006.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparações de amostras**. [S.l.]. 2007.

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. p. 259–276, Mar 2011.

EMBRAPA, E. B. D. P. Biorrefinarias: Cenários e Perspectivas. **Embrapa Agroenergia**, Distrito Federal, n. 1ª edição, p. 17-18, 2011.

FERREIRA, L. H. **Deslignificação organossolve/dióxido de carbono de *Eucalyptus urograndis* em condições sub e supercríticas**. Universidade Estadual de Campinas - Dissertação de Mestrado. Campinas. 2001.

FONSECA, A. . et al. Main Characteristics of Underexploited Amazonian Palm Fibers for Using as Potential Reinforcing Materials. **Waste and Biomass Valorization**, 2018.

FRANK, E. et al. Carbon fibers: precursor system, processing, structure, and properties. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 53, p. 5262-5298, 2014.

GONÇALVES, A. R. et al. Piassava Fibers (*Attalea funifera*): NMR Spectroscopy of their Lignin. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 11, n. 5, Oct 2000. ISSN 0103-5053.

GOSSELIN, R. J. A. et al. Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin. **Industrial crops and products**, v. 19, p. 271-281, 2004.

GUIMARÃES, C. A. L.; SILVA, L. A. M. **Piaçava da Bahia (*Attalea funifera* Martius): do extrativismo à cultura agrícola**. Ilhéus - Bahia: EDITUS, 2012.

GUTIÉRREZ, M. C. et al. Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de Curauá tratadas com CO<sub>2</sub> supercrítico. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 295-302, 2012.

HATFIELD, R.; FUKUSHIMA, R. S. Can lignin be accurately measured? **Crop Science**, v. 45, n. 3, p. 832-839, 2005.

HATFIELD, R.; FUKUSHIMA, R. S. Can lignin be accurately measured? **Crop Science**, v. 45, p. 832-839, 2005.

HERNÁNDEZ, J. A. **Lignina organossolv de *Eucalyptus dunnii* maiden - alternativa para a sínteses de adesivos de poliuretano para madeira**. Universidade Federal do Paraná - Dissertação de Doutorado. Curitiba, p. 12. 2007.

HOAREUA, W. et al. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. **Polymer degradation and stability**, p. 567 - 576, 2004.

HOLLADAY, J. E. et al. Top value added chemicals from biomass - Volume II: Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin.. [S.l.]: [s.n.], 2007.

KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica**.. Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, p. 41. 2015.

LANGE, H.; DECINA, S.; CRESTINI, C. Oxidative upgrade of lignin – Recent routes reviewed. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1151-1173, Junho 2013.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1266–1290, 2014.

LEITE, R. F. **Fracionamento de bagaço de cana: caracterização e eletrofiação**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2016.

LI, J.; YUAN, H.; YANG, J. Bacteria and lignin degradation, *Frontiers of Biology in China*, v. 4, n. 1, p. 29-38, 2009a.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infra vermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MAEDA, R. N. **Produção de celulases por *Penicillium funiculosum* em fermentação submersa de bagaço de cana pré-tratado e sua aplicação na produção de etanol de segunda geração**. Escola de Química - UFRJ - Dissertação de Doutorado. Rio de Janeiro. 2010.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. Dissertação de mestrado - Universidade de São Carlos. São Paulo. 2009.

MCCARTHY, J. L.; ISLAM, A. Lignin Chemistry, Technology, and Utilization: A brief history, v. 742, 1999.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicilic acid reagent for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

MIRANDA, C. S. et al. **Caracterização química do efeito da lignina extraída de piaçava nos filmes de amidos de mandioca e milho**. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Cuiabá, p. 2367 - 2374. 2014.

MIRANDA, C. S. et al. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 161-165, 2015.

MOHAMAD IBRAHIM, M. N.; CHUAH, S. B.; WAN ROSLI, W. D. Characterization of lignin precipitated from the soda black liquor of oil palm empty fruit bunch fibers by various minerals acids. **AJSTD**, v. 21, p. 57-67, 2004.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. D. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para Análise Lignocelulósica. In: AGROPECUÁRIA, E. B. D. P. **Documentos 236**. Campina Grande: [s.n.], 2010. p. ISSN 0103-0205.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. D. F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para Análise Lignocelulósica**. Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Campina Grande. 2010. (ISSN 0103-0205).

MORAIS, S. A. L. **Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do Eucalyptus grandis: Isolamento, quantificação e análise estrutural**. UFMG - Dissertação de Doutorado. Belo Horizonte, p. 260. 1992.

MOUSAVIOUN, P.; DOHERTY, W. O. S. Chemical and Thermal Properties of Bagasse Soda Lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n. 1, p. 52-58, 2010.

MUURINEN, E. **Organosolv pulping — a review and distillation study related to peroxyacid pulping**. Department of Process Engineering. Oulu. 2000.

PÉREZ, J. et al. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **International Microbiology**, v. 2, n. 5, p. 53-63, 2002.

PILO-VELOSO, D. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova. Química Nova**, v. 16, p. 435-448, 1993.

PIMENTA, M. T. B. **Polpação organossolve de Pinus taeda utilizando CO2 no estado supercrítico - Utilização de isturas álcool/água coo co-solvente**. Instituto de Química- Universidade de São Paulo - Dissertação de Mestrado. São Carlos. 2002.

PIMENTA, M. T. B. **Utilização de Fluidos no Estado Sub/Supercrítico na Polpação de Eucalyptus randis e Pinus taeda**. Universidade de São Paulo - Dissertação de Doutorado. São Carlos. 2005.



PÓVOA, A. M. **Frequência de SNPS, Estrutura de Haplótipos e Desequilíbrio de Ligação para os Genes CAD2 e COMT2 da via de lignificação EM Eucalyptus.** Univesidade Católica de Brasília - Dissertação de mestrado. [S.l.]. 2005.

QUINELATO, C. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste de São Paulo.** Universidade Estadual Paulista - Dissertação de Mestrado. São José do Rio Preto. 2016.

RAGAUSKAS, A. Institute of paper science and technology, 20-? Disponível em: <[http://ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas\\_art/technical\\_reviews/Lignin%20Acetylation.pdf](http://ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/Lignin%20Acetylation.pdf)>. Acesso em: 28 Julho 2018.

RAO, Y.; XIANG, B. Determination of total ash and acid-insoluble ash of chinese herbal medicine *Prunellae Spica* by infrared spectroscopy. **Yakugaku Zasshi**, v. 129, n. 5, p. 279-291, 2009.

RENZO, C. S. **Ressonância magnética nuclear de baixo campo em estudos de petróleo.** Universidade Federal do Espírito Santo - DIssertação de Mestrado. Vitória. 2009.

RESEARCH, G. V. Lignin Market Analysis By Product (Ligno-sulphonates, Kraft Lignin, Organosolv Lignin) By Application (Macromolecules, Aromatics), By Region (North America, Europe, Asia Pacific, Central & South America, MEA), And Segment Forecasts, 2018 - 2025. **Market Research Report**, Apr 2017.

RODRIGUES, E.; CUCINELLI, R. **RMN de Baixo Campo Magnético na Caracterização de Materiais Nanoestruturados.** VII Semana de Polímeros - IMA - UFRJ. [S.l.].

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises térmicas [Material didático da disciplina Caracterização de Materiais III].** Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina. 2002.

ROHELLA, R. S. et al. Thermal studies on isolated and purified lignin. **Thermochimica Acta**, v. 287, p. 131-138, 1996.

ROSAS, J. M. et al. Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin. **Frontiers in materials**, v. 1, 2014.

SAHOO, S. et al. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added application. **Biomass and bioenergy**, v. 35, p. 4230-4237, 2011.

SALIBA, E. O. S. et al. Ligninas - Métodos de obtenção e caracterização química. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2001.

SANTOS, A. S. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, Minas Gerais, v. 35, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, E. S. et al. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA**, Goiânia, v. 9, n. 17, p. 3413-32, 2013.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites: Part A**, v. 38, p. 1694–1709, 2007.

SCHUCHARDT, U. et al. Piassava fibers (*Attalea funifera*). 1 chemical analysis, extraction and reactivity of this lignin. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 29, n. 6, p. 705-712, Nov./Dec. 1995.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SCOPUS. SCOPUS, 2018. Disponível em: <<https://www-scopus.ez29.capes.proxy.ufrj.br/term/analyzer.uri?sid=742e6084b5af7ff95ebe1eb8788f39fc&origin=resultlist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28lignin%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=21&count=56494&analyzeResults=Analyze+results&txGid=4c1dbdc4b9d01543737ef170>>. Acesso em: 15 Julho 2018.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, Abril 2009.

SILVÉRIO, F. O. et al. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 30, n. 6, p. 1009-1016, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. 7<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005.

SINGH, R. et al. Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: Preparation, purification, and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 57-66, 2005.

SKOOG, D. A. et al. In: \_\_\_\_\_ **Fundamentos de Química Analítica**. 8<sup>a</sup> Edição. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2006.

SLUITER, A. et al. **Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass**. [S.l.]. 2008.

SOUTO, F. **Obtenção de fibra de carbono a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ. 2014.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA JR., N. Fibras de carbono a partir da lignina: uma revisão da literatura. **Materia**, v. 20, n. 4, 2015.

SOUZA, C. S. D. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço de cana-de-açúcar**. Universidade Federal de Uberlândia - Dissertação de mestrado. Uberlândia. 2006.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technol**, v. 83, n. 1, p. 11, 2002.

TAPPI, T. 2. C.-9. **Solvent extractives of wood and pulp**. [S.l.], p. 4. 1997.

TAPPI, T. 2. O.-0. **Acid-insoluble lignin in wood and pulp**. [S.l.], p. 5 p. 2002.

TAVARES, M. I. B. et al. Avaliação de Farinhas de Trigo por Relaxometria. **sEMIOSES**, v. 10, n. 3, 2016.

TOMANI, P. The lignoboost process. **Cellulose chemistry technology**, v. 44, p. 53-58, 2010.

UFRGS, L. D. A. Q. D. R. D. I. D. G. D. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Disponível em: <<https://www.ufrgs.br/geoquimica/frx-2/>>. Acesso em: 05/05 Maio 2018.

VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. Challenges in industrial applications of technical lignins. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3547-3568, 2011.

WALDRON, K. Advances in Biorefineries - Biomass and waste supply chain exploitation. **Woodhead Publishing** , 2014.

WANG, B. et al. Evaluation of organosolv pretreatment on the structural characteristics of lignin polymers and follow-up enzymatic hydrolysis of the substrates from Eucalyptus wood. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2017.

WÖRMEYER, K. et al. Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part II: Influence of pretreatment on the properties of rye straw lignin. **Bioresource Technology**, p. 4157-4164, 2011.

YOUNG, R. A. Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications., Madison - USA, 1997.

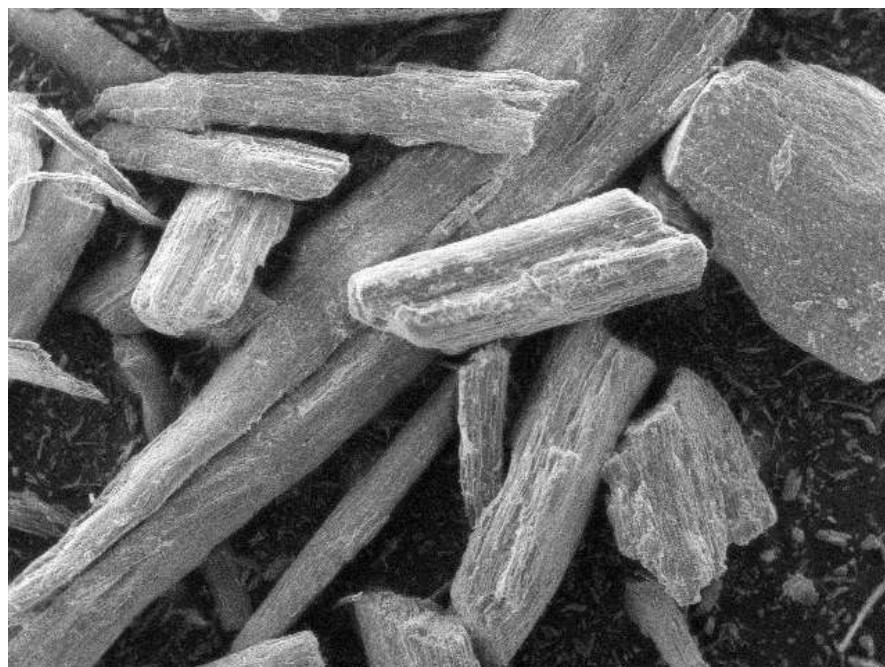
YUAN, T.-Q. et al. Fractional and physico-chemical analysis of degraded lignins from black liquor or Eucalyptus pellita KP-AQ pulping.. **Polymer degradation and stability**, v. 94, p. 1142-1150, 2009.

ZAKZESKI, J. et al. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552-99, jun 2010.

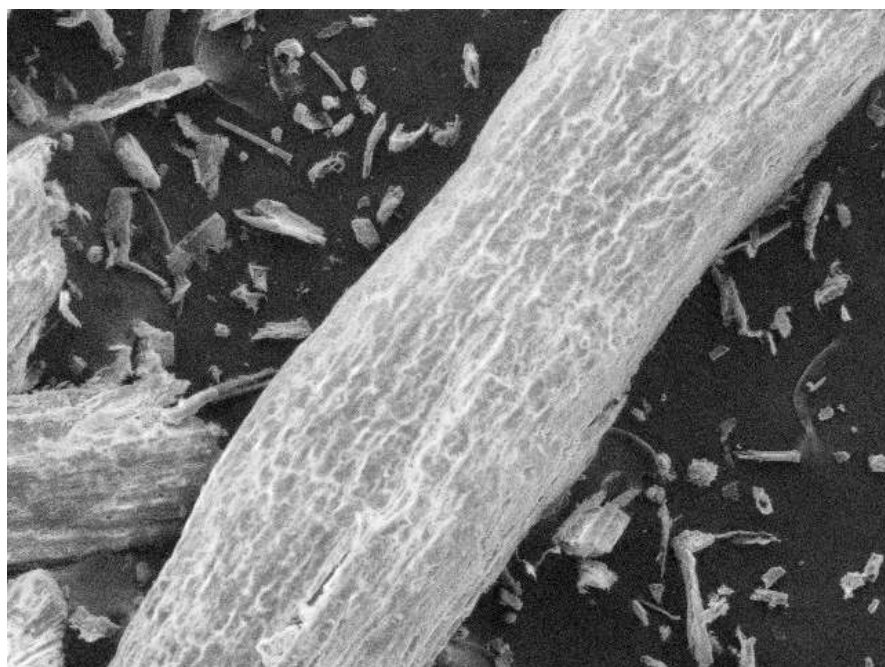
ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 82, p. 815-827, Feb 2009.

## APÊNDICE 1 – MEV DAS FIBRAS

Figura 32. MEV da fibra de piaçava



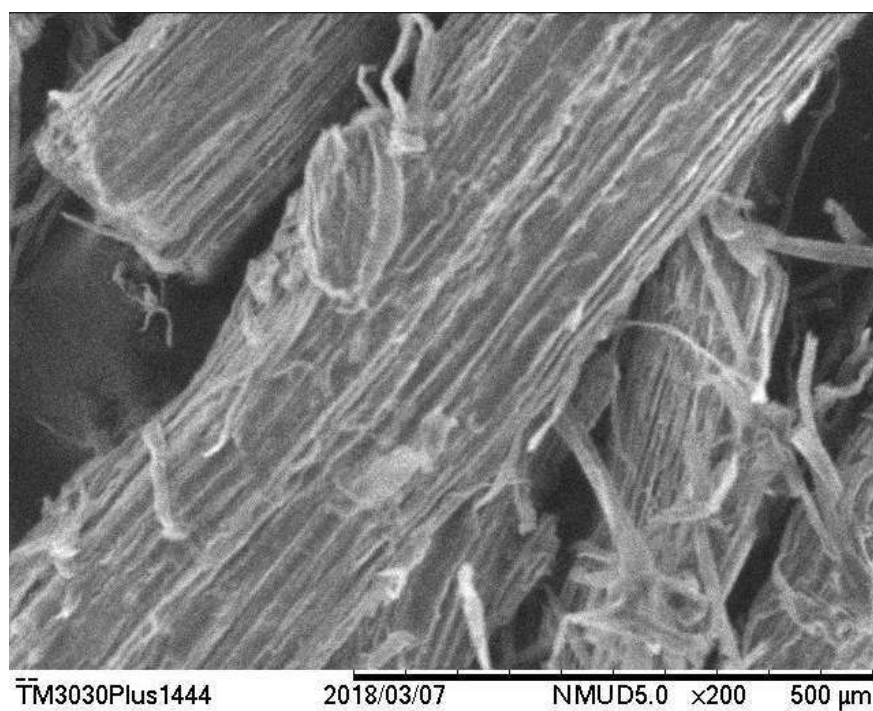
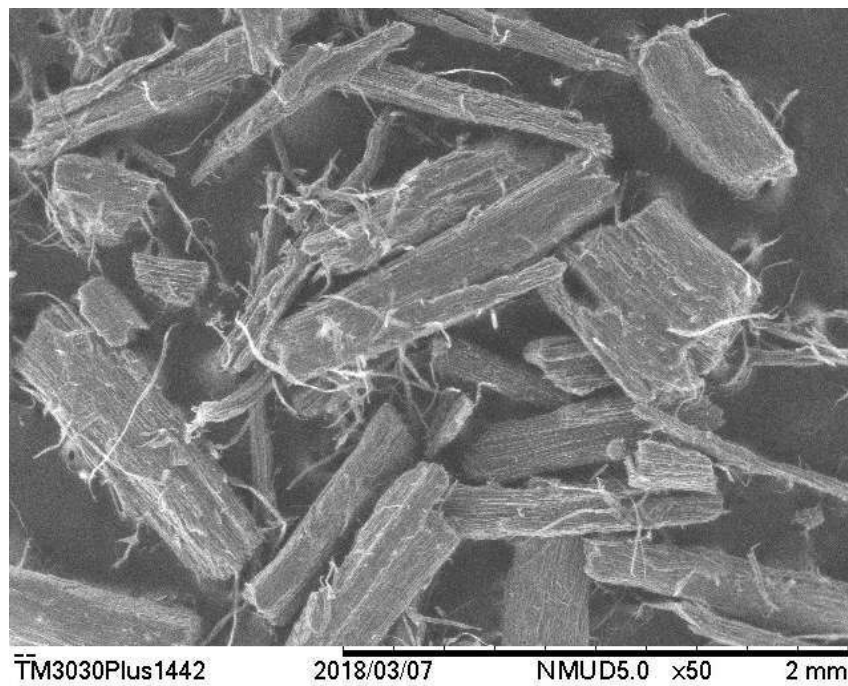
TM3030Plus1450 2018/03/07 NMUD5.0 x50 2 mm



TM3030Plus1452 2018/03/07 NMUD5.0 x200 500 µm

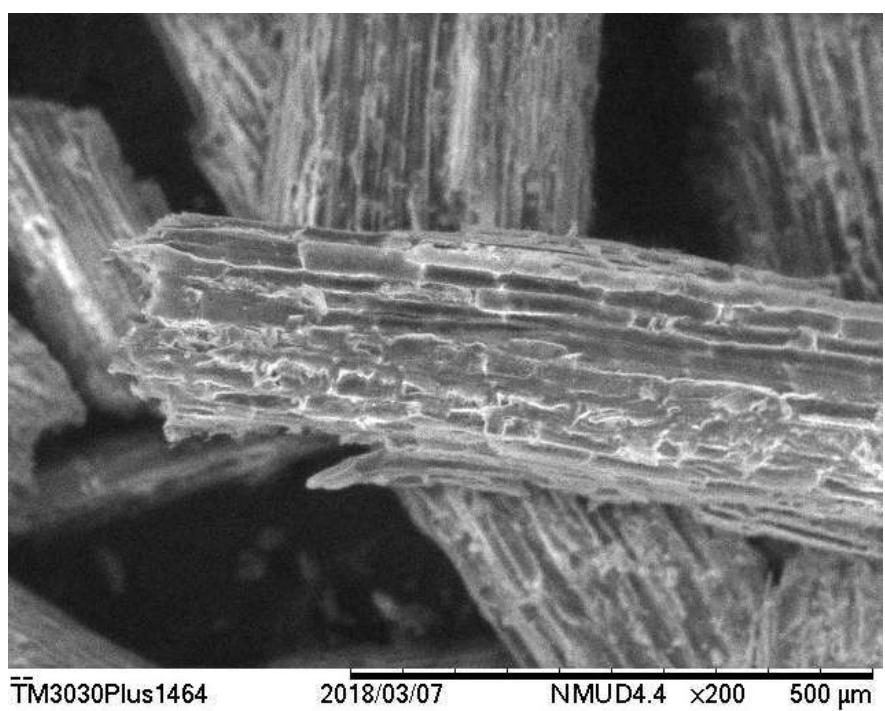
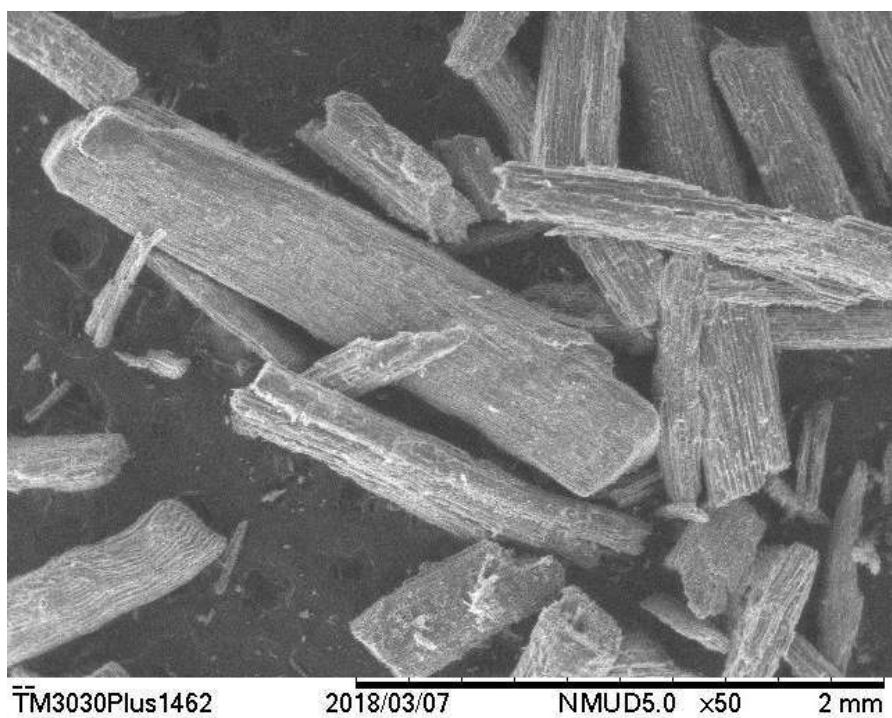
Fonte: Elaborado pelo autor.

**Figura 33. MEV da fibra pós processo soda**



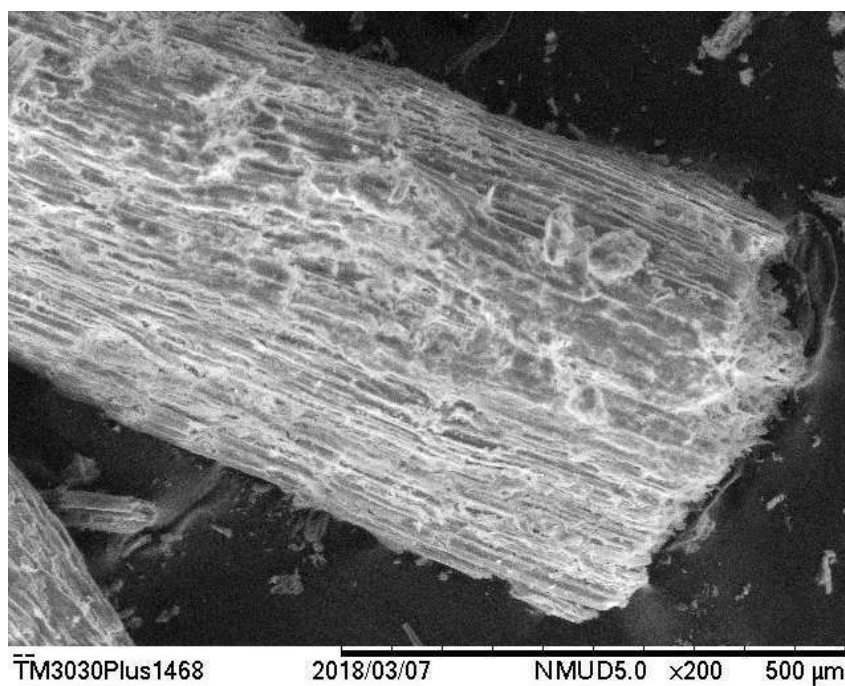
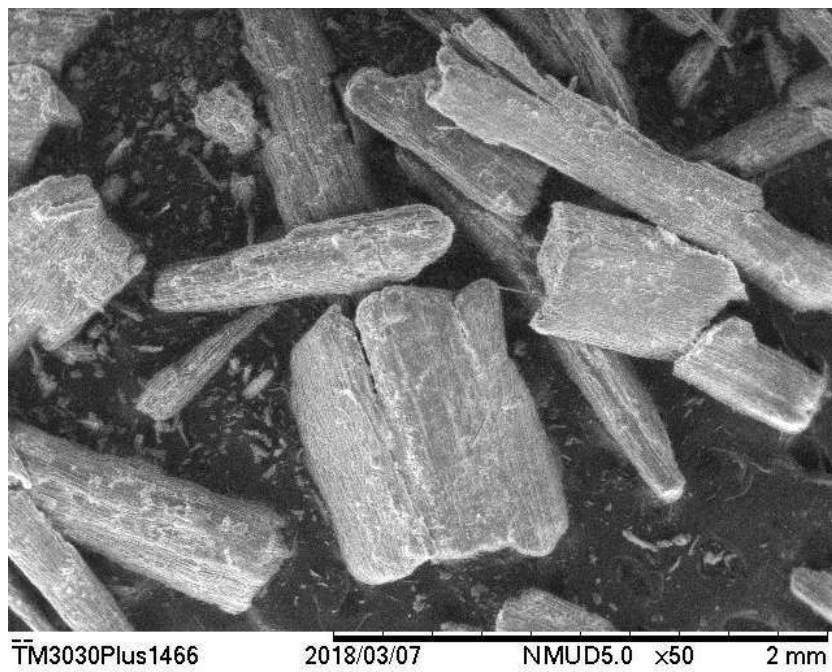
**Fonte: Elaborado pelo autor.**

**Figura 34. MEV da fibra pós processo organossolve com etanol**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**

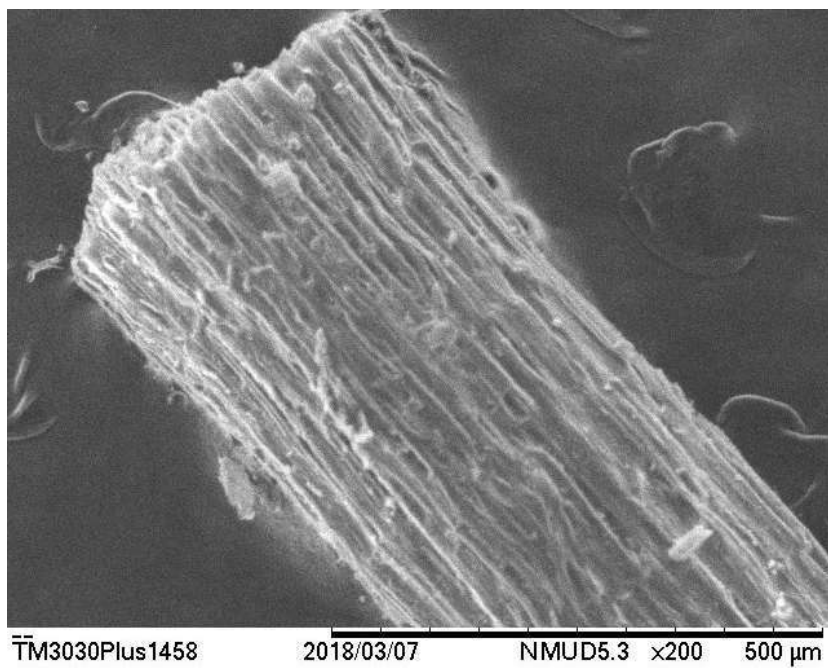
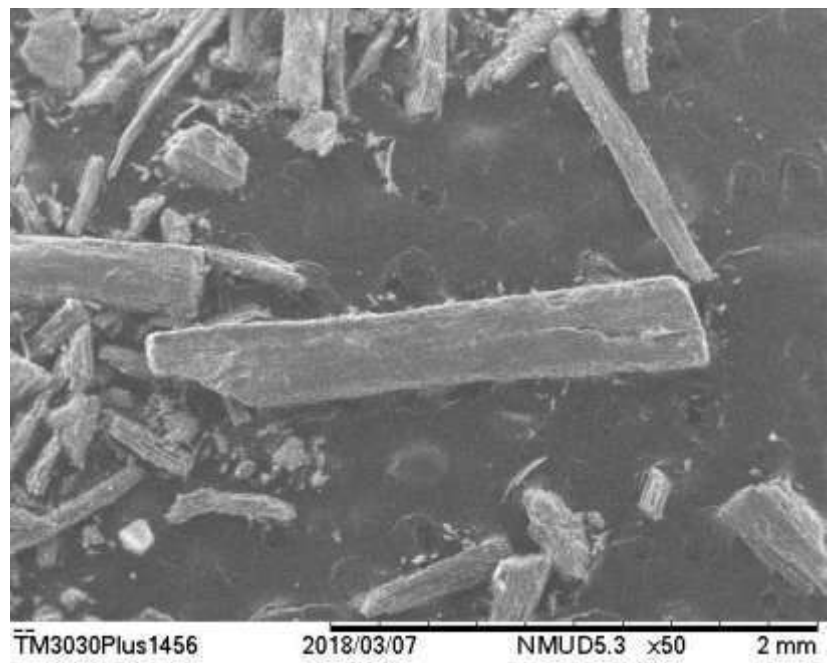
**Figura 35. MEV da fibra pós processo organossolve com isopropanol**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**



**Figura 36. MEV da fibra pós processo organossolve com acetona**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**

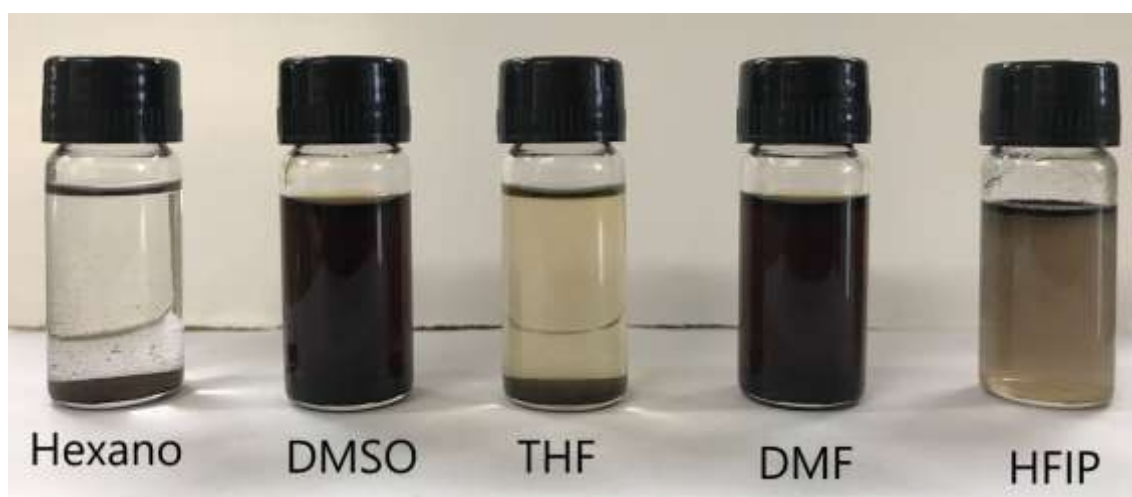
## APÊNDICE 2 - TESTE DE SOLUBILIDADE

Um dos maiores problemas enfrentados durante a caracterização da lignina foi a sua baixa solubilidade em diferentes solventes orgânicos. A alta massa molar da lignina, da ordem de  $2 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , faz com que a mesma não solubilize muito bem.

A Figura 37 mostra o teste de solubilidade da lignina em diferentes tipos de solventes utilizados em metodologias de caracterização da lignina descritas na literatura.

O critério adotado utilizou uma concentração de soluto de 2,5 mg/mL de solvente.

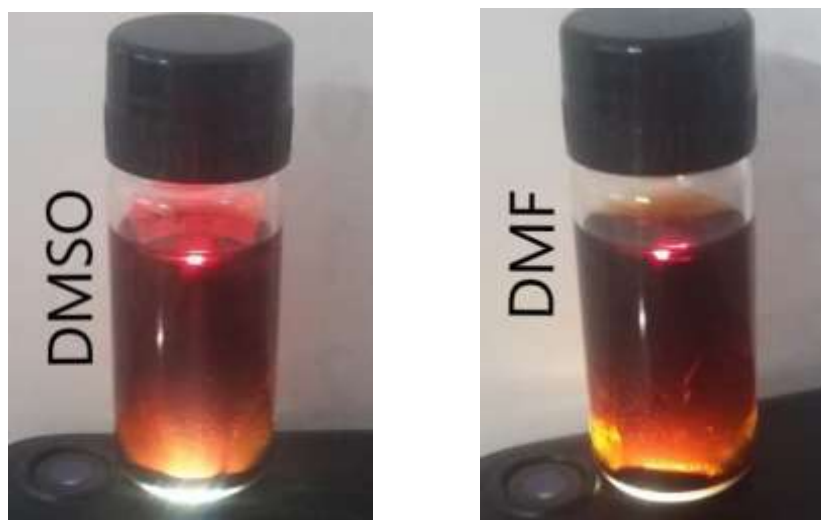
**Figura 37. Solubilidade da lignina**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**

Como pode-se observar a solubilidade da lignina em hexano, tetrahydrofurano (THF) e hexafluorisopropanol (HFIP) é mínima. O hexano é um solvente apolar, o THF é considerado um *border line* (intermediário entre polar e apolar), enquanto o HFIP é um solvente polar prótico. Apesar da Figura 37 sugerir que a lignina solubilizou completamente em dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF), existe um corpo de fundo em ambos os fracos, como se pode observar na Figura 38.

**Figura 38. Lignina parcialmente solubilizada**



**Fonte: Elaborado pelo autor.**

DMSO e DMF são solventes polares apróticos, ou seja, não realizam ligações de hidrogênio. Porém, possuem pares de elétrons disponíveis, agindo como base de Lewis.